

N° D'ORDRE :
2540
SÉRIE A, n° 1674

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean ROULLEAU

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DE LA RÉSISTANCE DE CONTACT. SUR
LES PROPRIÉTÉS RECTIFIANTES ET PHOTOÉLECTRIQUES PRÉ-
SENTÉES PAR LES ÉLÉMENTS A COUCHE D'ARRÊT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 93 JAN 1937 1936 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN	<i>Président.</i>
J. PERRIN	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

N° D'ORDRE :
2540
SÉRIE A, n° 1674

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean ROULLEAU

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DE LA RÉSISTANCE DE CONTACT. SUR
LES PROPRIÉTÉS RECTIFIANTES ET PHOTOÉLECTRIQUES PRÉ-
SENTÉES PAR LES ÉLÉMENTS A COUCHE D'ARRÊT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1936 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN *Président.*
J. PERRIN } *Examineurs.*
E. DARMOIS }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe

Professeurs honoraires	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	DANGEARD.
	A. FERNBACH.	GUILLET.	JANET.
	A. LEDUC.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Émile PICARD.	FREUNDLER.	MARCHIS.
	Rémy PERRIER.	AUGER.	VESSIOT.
	Léon BRILLOUIN.	BLAISE.	PORTIER.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	E. ESCIANGON.....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FARRY.....	T Enseignement de Physique.	F. FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	P. JOB.....	Chimie générale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
P. WINTREBERT.....	T Anatomie et histologie comparées.	PRENANT.....	Zoologie.
L. BLARINGHEM.....	T Botanique.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY.....	T Pétrographie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH.....	T Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).	CROZE.....	Recherches physiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. GUILLIERMOND.....	T Botanique.	LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAYON.....	Chimie organique.
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK



A Monsieur RENÉ AUDUBERT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INFLUENCE DE LA RÉSISTANCE DE CONTACT SUR LES PROPRIÉTÉS RECTIFIANTES ET PHOTOÉLECTRIQUES PRÉSENTÉES PAR LES ÉLÉMENTS A COUCHE D'ARRÊT

Par JEAN ROULLEAU.

I

Introduction.

L'effet redresseur et l'effet photoélectrique au contact d'un métal et d'un semi-conducteur, bien que connus depuis quelques années seulement, ont déjà fait l'objet d'un nombre considérable de travaux théoriques et expérimentaux. Le premier fut découvert par Grondahl (1) en 1926, sur le contact $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, obtenu par oxydation à chaud d'une plaque de cuivre. Cette propriété avait déjà donné lieu à de nombreuses applications industrielles lorsque Lange (2) et, presque simultanément, Schottky (3), remarquèrent qu'en éclairant un élément redresseur à l'oxyde cuivreux, il apparaissait une force électromotrice (f. é. m.) entre le cuivre et le Cu_2O . Ultérieurement, Duhme et Schottky (4) constatèrent qu'il était possible d'obtenir les mêmes effets en pulvérisant sur la surface de l'oxyde cuivreux, convenablement traitée, un film métallique conducteur et transparent. En même temps, Bergmann (5) mettait en évidence des effets analogues sur le sélénium. Dans tous les cas, les propriétés photo-

électriques et rectifiantes semblaient inséparables, apparaissant et disparaissant dans les mêmes conditions.

Le premier essai d'interprétation théorique est dû à Auerbach (6) qui pensait que le siège du redressement était localisé dans l'oxyde cuivreux. Mais Engelhard et Gudden (7) ayant montré que ce corps obéit rigoureusement à la loi d'Ohm, cette hypothèse devint insoutenable. Lange (2) avait primitivement supposé que l'émission d'électrons du cuivre constituant la grille électrode vers le Cu_2O devait être favorisée par la constante diélectrique élevée de ce dernier, mais une telle hypothèse ne résiste pas aux faits, puisque l'effet subsiste même si cette grille n'est pas éclairée.

L'expérience montre que le contact $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ se comporte comme un condensateur shunté par une résistance, ce qui a fait songer à l'existence entre le cuivre et l'oxyde cuivreux, d'une pellicule jouant le rôle de diélectrique. D'autre part, la conductibilité du Cu_2O varie considérablement avec le taux d'oxygène en excès, cet oxygène pouvant d'ailleurs exister à l'état dissous, ou à l'état de CuO lui-même en solution solide dans le Cu_2O . Il était donc tout naturel d'admettre (Schottky (8)) que la pellicule diélectrique était constituée par du Cu_2O très pur, donc très résistant, puisqu'au voisinage du cuivre, il n'y a point d'excès d'oxygène. Comme la constante diélectrique du Cu_2O est connue, la détermination de la capacité donne l'épaisseur de la couche de passage (également appelée *couche d'arrêt*) : les mesures de Schottky conduisent ainsi à des épaisseurs comprises entre 10^{-5} et 10^{-6} cm.

Par analogie, on fut amené à penser que cette couche mince devait exister aussi dans le cas des effets localisés entre Cu_2O et métal pulvérisé (effets dits « de face antérieure ») et de même dans les éléments au sélénium. Comme cette couche représentait le seul élément d'asymétrie du système, c'est elle qui fut rendue responsable des effets photo-électriques et rectifiants.

Vogt (9) avait déterminé expérimentalement sur l'oxyde cuivreux un certain nombre de constantes caractéristiques, travail d'arrachement électronique, concentration en électrons libres, constante de l'effet Hall, qui établissaient indiscutablement le caractère électronique de la conductibilité du Cu_2O et qui, en même temps, précisaient la structure des « semi-conducteurs » et leurs propriétés essentielles.

En 1931, Wilson (10), puis Bronstein (11), purent donner une théorie complète de ces substances, analogue à la théorie de L. Brillouin et F. Bloch sur les métaux. Ils attribuèrent un rôle essentiel à l'impureté contenue dans le semi-conducteur, qui doit se comporter à l'état pur comme un isolant; sa conductibilité étant presque entièrement due, à la température ordinaire, à l'impureté.

C'est alors que Frenkel et Joffé (12) et en même temps Wilson (13) développèrent une théorie complète de l'effet photoélectrique et de l'effet redresseur de contact, dus, d'après leur conception, à l'existence soit d'un « vide » dont l'épaisseur ne pourrait dépasser $2 \cdot 10^{-7}$ cm., soit d'une pellicule diélectrique qui pourrait atteindre au maximum 10^{-5} cm. Il faut cependant remarquer que l'on connaît des redresseurs qui possèdent une couche isolante responsable de la rectification, mais dont l'épaisseur est de l'ordre de 10^{-4} cm. et même, d'après certains auteurs (Lossev (14); M. Quintin (14 bis)), 10^{-3} cm. D'autre part, la théorie, en faisant dépendre l'effet de redressement et l'effet photoélectrique de l'existence d'une pellicule isolante, postule implicitement que les deux effets doivent être liés l'un à l'autre.

Or, il y a quelques années, W. Jousé (15) a signalé qu'il avait obtenu, avec des couches isolantes de 10^{-5} à 10^{-6} cm. d'épaisseur, des éléments au Cu_2O présentant un pouvoir redresseur élevé, mais pas d'effet photoélectrique.

De plus, la variation de la f. é. m. produite par la cellule en fonction de l'éclairement obéit à une loi complexe que la théorie n'interprète pas. Celle-ci n'explique pas non plus

l'allure du coefficient de température des effets de couche d'arrêt.

Ces difficultés semblent indiquer, ou bien que la conception de la couche d'arrêt n'est pas satisfaisante, ou bien que l'analyse des faits expérimentaux n'est pas complète. C'est pour vérifier ce dernier point que j'ai entrepris ce travail. Les deux caractéristiques de la couche de contact directement accessibles à l'expérience sont sa capacité et sa résistance. Schottky avait déterminé la première; Auwers et Kershbaum (16), puis von Körösy et Selenyi (17) ont mesuré la seconde. Mais la mesure de capacité est en fait très douteuse et, en tous cas, il n'est pas possible d'en déterminer la variation avec la tension appliquée, variation qu'il est essentiel de connaître pour étudier l'effet redresseur. Au contraire, cette mesure est possible sur la résistance de contact, qui reste ainsi la seule grandeur dont la connaissance présente quelque intérêt.

L'étude des effets redresseur et photoélectrique est possible sur l'oxyde cuivreux ou sur le sélénium, seuls semi-conducteurs de nature purement électronique sur lesquels on ait observé ces deux effets. Mais le Cu_2O est beaucoup mieux connu que le sélénium, tant au point de vue électrique qu'à celui de la structure physique (le sélénium présente en effet de nombreuses variétés allotropiques, entièrement différentes au point de vue électrique, et dont les conditions d'existence sont assez mal définies). Dans l'hypothèse d'une couche isolante entre métal et semi-conducteur, on a, pour l'oxyde cuivreux, de bonnes raisons de penser que celle-ci est constituée par du Cu_2O pur. Dans le cas de sélénium, on ignore tout de cette couche; aussi manque-t-on là de guide de travail. C'est l'ensemble de ces raisons qui m'ont conduit à utiliser l'oxyde cuivreux de préférence au sélénium.

Détermination de la résistance de contact métal-oxyde cuivreux.

Les différentes méthodes qui permettent de mesurer la résistance de contact métal-semi-conducteur présentent de graves inconvénients. Parmi elles, il faut citer tout d'abord celle qu'ont utilisée O. von Auwers et H. Kershbaum (16). D'après l'hypothèse de la couche d'arrêt, une cellule photo-électrique autoémissive se compose de trois parties essentielles (fig. 1) :

- a) la masse du semi-conducteur ;
- b) la couche de contact ;
- c) le métal.

Auwers et Kershbaum admettent que, quel que soit le circuit extérieur de cette cellule, un nombre d'électrons n_0 franchit par seconde la couche d'arrêt sous l'action de la lumière, en y déterminant un courant I_0 dans le sens semi-conducteur-métal. Si le circuit extérieur a une résistance négligeable devant celle de la couche de contact, il sera également traversé par le courant I_0 . Mais s'il est de résistance infinie, les électrons issus du semi-conducteur ayant atteint le métal retourneront en nombre égal dans le semi-conducteur. Si ρ est la résistance de la couche de contact, il s'établit entre les extrémités de celle-ci une différence de potentiel (d. d. p.) $e = \rho I_0$.

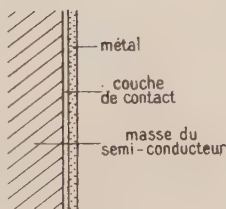


Fig. 1.

Comme e et I_0 sont mesurables, il est possible de déterminer ρ . Malheureusement, on ne peut déterminer directement I_0 que si le circuit extérieur est de résistance négligeable; or, il comprend, outre la résistance de l'appareil de mesure, celle d'une grande partie de la masse du semi-conducteur, de sorte qu'on évalue toujours I_0 par défaut, et par suite, ρ par excès. De plus, la méthode ne tient pas compte de ce que la d. d. p. e réduit le nombre d'électrons susceptibles de franchir la couche d'arrêt, de sorte qu'elle ne peut être valable que pour les très faibles éclaircissements.

La méthode indiquée par Schottky et Deutschmann (18) reprise par Körösy et Selenyi (17), puis par Wood (19) et dont les résultats ont été définitivement interprétés par G. Liandrat (20) consiste à tracer le diagramme d'impédance d'une cellule, pour une série de fréquences sinusoïdales. En portant en abscisses les impédances réelles et en ordonnées les impédances imaginaires, on constate que l'extrémité du vecteur impédance totale décrit un demi-cercle. La détermination de ce cercle en grandeur et en position permet de connaître la résistance de la couche d'arrêt, et sa capacité, ainsi que la résistance de la masse du semi-conducteur. Mais cette détermination n'est évidemment possible qu'à condition que l'élément étudié ne possède pas de pouvoir redresseur, sans quoi le courant qui le traverse n'est plus sinusoïdal et, par suite, il n'est plus possible de connaître sa pulsation ω , nécessaire à la détermination des résistances et de la capacité. Or, la plupart des cellules photoélectriques possèdent un pouvoir redresseur élevé : pour tourner cette difficulté, les auteurs ont été obligés d'utiliser une très faible tension alternative, de l'ordre de 5 à 10 mV, pour laquelle le pouvoir redresseur est faible. En dehors de l'appareillage compliqué qu'elle exige, la méthode ne permet donc pas de connaître la variation de la résistance de contact avec la tension.

Ni l'une ni l'autre de ces méthodes ne fournissant de mesures satisfaisantes, j'ai cherché un dispositif qui per-

mettre de lever ces difficultés. J'ai, à cet effet, utilisé des cellules au Cu_2O obtenues de la façon suivante :

Une lame de cuivre est portée au four jusqu'à transformation complète du métal en Cu_2O ; au refroidissement, il se forme une couche superficielle de CuO qu'un grattage à la toile émeri fait disparaître. La lame ainsi préparée est donc constituée par une plaque homogène de Cu_2O . Puis, par pulvérisation cathodique, on forme deux minces bandes-

électrodes d'or sur les deux bords opposés d'une même face (en A et B sur la figure 2). L'autre face est recouverte sur sa partie centrale seulement (en C), soit d'une autre mince bande-électrode obtenue de la même manière, soit d'un dépôt électrolytique de cuivre, soit encore d'une

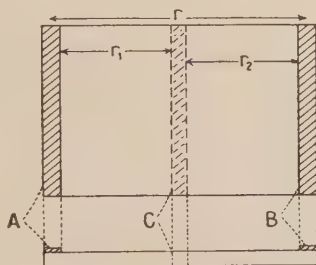


Fig. 2.

lame de cuivre collée à haute température sur le Cu_2O .

Dans ces conditions, on a, en appelant ρ la résistance de contact de l'électrode centrale, et r , r_1 , r_2 les résistances mesurées respectivement entre les électrodes A et B, B et C, C et A :

$$\rho = \frac{1}{2} (r_1 + r_2 - r).$$

Cette relation n'est valable que si :

a) d'une part, les dimensions de la lame sont telles que son épaisseur soit négligeable devant sa longueur. Si cette condition n'était pas réalisée, ρ serait évalué par excès, la longueur du semi-conducteur traversée dans la somme des trajets AC et CB étant plus grande que dans le trajet AB. Les lames utilisées avaient en fait une épaisseur comprise entre 5 et 8 dixièmes de millimètre, leur longueur étant de 2 à 4 cm. ⁽¹⁾ ;

⁽¹⁾ On peut montrer que l'erreur commise n'est alors que de 1 o/o au maximum.

b) la lame doit être, au moins en épaisseur, de composition homogène, sans quoi sa résistivité ne serait pas constante, et les prises étant situées de part et d'autre de la lame, la mesure n'aurait aucun sens. Une hétérogénéité dans le sens de la longueur est au contraire sans influence sur la mesure, car elle intervient de la même façon sur chacune trois résistances r , r_1 , r_2 .

c) la prise métallique de contact central doit être de résistance négligeable, car sa résistance s'ajoute à la valeur de la résistance de contact.

Lorsque ces conditions sont réalisées, la mesure de ρ a un sens défini ; comme toutes les résistances sont mesurées au pont de Wheatstone, la précision est assez bonne (de l'ordre de 1 o/o), la principale erreur commise étant de négliger l'influence de la dérivation produite par le trait métallique central : comme celui-ci est séparé de la lame par la résistance ρ généralement assez élevée, les mesures ne sont pas sensiblement altérées.

Mode de préparation des lames d'oxyde cuivreux. —
1° *Oxydation.* — Les lames de cuivre électrolytique, d'environ 4×2 cm. de surface et de 0,5 mm. ou 0,75 mm. d'épaisseur sont portées au four aux environs de 1025°, L'oxydation du cuivre est complète au bout de 7 à 8 heures, L'oxydation se produisant d'abord sur la surface extérieure du cuivre, les lames ainsi obtenues sont constituées par deux feuilles d'oxyde accolées et soudées sur les bords.

2° *Grossissement des cristaux.* — La température du four est alors élevée jusqu'à 1075° au moins, pour réunir en un seul bloc les deux plaques d'oxyde. Cette température de 1075° est la plus basse pour laquelle cette soudure ait lieu. En même temps, les cristaux de Cu_2O grossissent, et ceci d'autant plus vite que la température est plus élevée. Après une demi-heure de passage à 1100°, les cristaux sont encore très petits (au maximum 1/10 mm.). Ils atteignent quelques millimètres de côté après un séjour de 4 heures à 1180°.

3° *Enrichissement ou appauvrissement en oxygène.* — A ces températures, le Cu_2O contient très peu d'oxygène en excès, car la dissociation du CuO est pratiquement totale ; il est donc très résistant (environ $10.000 \omega/\text{cm.}/\text{cm}^2$) et comme il est utile d'avoir des échantillons de conductibilités différentes, il est essentiel de modifier la teneur en oxygène dissous dans l'oxyde cuivreux.

a) Pour augmenter celle-ci, la lame est maintenue au four à une température inférieure à 1050° , et définie par la conductibilité cherchée. Il importe de maintenir la lame assez longtemps à cette température pour qu'elle possède, dans toute son épaisseur, la concentration d'équilibre en oxygène. Ce temps est naturellement variable avec la température : de l'ordre d'une heure à 1050° , il atteint 24 heures à 450° .

b) Pour obtenir des lames de Cu_2O de résistance supérieure à $10000 \omega/\text{cm.}/\text{cm}^2$, il faut les chauffer, soit sous vide, soit en vase clos, en présence d'un corps susceptible d'absorber l'oxygène. C'est cette dernière méthode, proposée par Dubar (21), que j'ai employée, en chauffant vers 1100° pendant 24 heures, le Cu_2O dans une boîte de cuivre rouge épaisse, hermétiquement close et contenant de la tournure de cuivre. Le Cu_2O obtenu dans ces conditions possède une résistivité fort élevée, de l'ordre de $500000 \omega/\text{cm.}/\text{cm}^2$ au moins, et pouvant atteindre $20.10^6 \omega/\text{cm.}/\text{cm}^2$.

4° *Refroidissement.* — Les lames obtenues par le premier traitement sont sorties du four et refroidies aussi brusquement que possible. Il n'est pas toujours possible d'effectuer ce refroidissement en plongeant la lame dans l'eau, car si la lame était à une température supérieure à 600° - 700° environ, elle éclaterait au contact du liquide froid. Aussi doit-on se contenter le plus souvent d'un refroidissement dans un courant d'air.

Les lames traitées en vase clos sont maintenues dans la

boîte de cuivre, qui n'est ouverte qu'après refroidissement complet.

5° *Nettoyage de la surface.* — Au cours du refroidissement, si celui-ci a eu lieu à l'air libre, la lame s'est recouverte d'une pellicule d'oxyde cuivrique, très adhérente, et très résistante aux agents chimiques. On s'en débarrasse par grattage à la toile émeri. Ce grattage est utile à deux autres points de vue : tout d'abord, la lame, au sortir du four, est trop épaisse pour être utilisable dans les mesures ; on poursuit alors le grattage jusqu'à ce que l'épaisseur devienne de l'ordre de 5 à 8 dixièmes de millimètre, ce qui est la limite compatible avec la solidité de la lame. En second lieu, Schottky a montré que la résistance de contact métal/ Cu_2O est minime lorsque la surface de ce dernier a été grattée. Bien qu'il ne soit pas indispensable pour les mesures que cette résistance soit très faible en A et B (fig. 2), celles-ci se trouvent simplifiées si cette condition est réalisée.

A ce moment, la lame obtenue se présente sous forme d'une plaque mince et rectangulaire d'oxyde cuivreux de composition homogène et dont la surface est plane et régulière, à grain fin. L'opération suivante consiste à former, sur une face de cette plaque, deux électrodes d'or en contact intime avec l'oxyde.

6° *Constitution des électrodes.* — L'expérience a montré qu'il n'était pas possible de souder un fil de cuivre sur le mince film d'or déposé sur l'oxyde par pulvérisation cathodique. Cette opération ne devient possible que si on soude le fil sur une plage d'oxyde préalablement étamée. Cet étamage s'obtient en déposant, sur l'oxyde une goutte de chlorure de zinc, puis en plaçant sur ce dernier un fer chaud enduit, soit de soudure ordinaire, soit d'un alliage fusible, du genre de l'alliage de Rose. Le Cu_2O se réduit superficiellement en cuivre sous l'action du décapant et de la chaleur, et c'est sur ce cuivre, très adhérent au Cu_2O , que prend la soudure. On dépose alors par pulvérisation catho-

dique un dépôt assez épais d'or, qui recouvre un bord de la lame et se trouve en contact avec la prise de soudure. Lorsque le dépôt est terminé, on soude à l'étain et sans décapant un fil de cuivre préalablement étamé, à l'endroit même de la soudure (a) (fig. 3). Dans ces conditions, le contact entre le fil de cuivre et le trait d'or est excellent, et ne présente qu'une résistance négligeable.

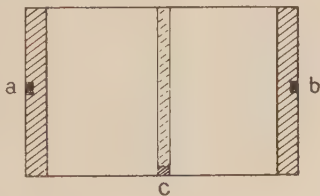


Fig. 3.

La lame est alors recouverte, sur la face terminée, d'une couche de vernis cellulosique qui permet de traiter l'autre face sans attaquer la première. C'est ce traitement qui fait apparaître la résistance de contact entre l'oxyde cuivreux et l'électrode c : il fait l'objet du chapitre suivant. Lorsqu'il est terminé, on recouvre la partie centrale de la face étudiée, soit d'un trait d'or obtenu, comme les précédents, par pulvérisation cathodique, soit d'un dépôt électrolytique de cuivre. Il faut néanmoins prendre garde à ce que le dépôt cathodique soit d'opacité déterminée, puisque ces éléments métal/ Cu_2O sont destinés à l'étude de l'effet photoélectrique, et que la lumière traverse le dépôt. Le cas du dépôt électrolytique sera examiné en détail au chapitre suivant. Enfin, j'ai été conduit à étudier le contact $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obtenu à chaud, correspondant à celui que l'on rencontre dans les redresseurs industriels. J'ai pu obtenir cet élément en oxydant en

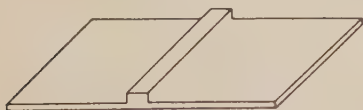


Fig. 4.

même temps une lame de cuivre rectangulaire de 4×2 cm. environ et de 0,5 mm. d'épaisseur et un bloc de cuivre

épais de 4 mm. et de 2 mm. de largeur. Ce dernier ne s'oxyde pas entièrement ; il reste à l'état métallique au centre, tandis

ensuite que la lame se transforme entièrement en Cu_2O , permettant ainsi un contact intime entre le cuivre et l'oxyde. On traite cet élément exactement comme il a été indiqué plus haut, l'électrode centrale *c* étant constituée par le cuivre sur lequel on soude, avec de l'alliage de Rose, un fil de cuivre (fig. 4).

Dispositif expérimental de mesures. — Les propriétés électriques et photoélectriques de l'oxyde cuivreux variant con-

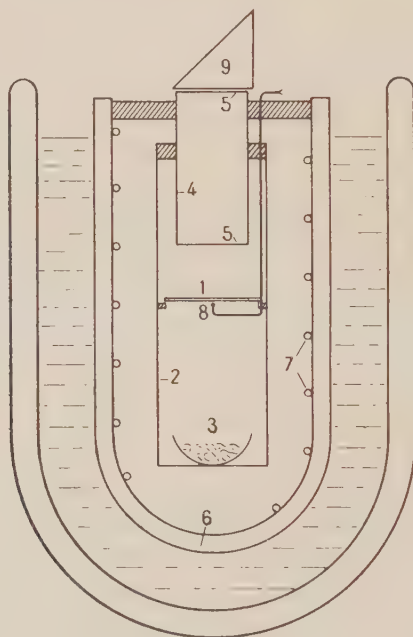


Fig. 5.

sidérablement avec la température, il importe de pouvoir maintenir celle-ci constante pendant toute la durée d'une expérience. A cet effet, j'ai utilisé un montage analogue à celui que décrivent Kurtchatow et Sinelnikow (22). L'élément étudié est placé (1) à l'intérieur d'un tube de lai-

ton (2), fermé à sa partie inférieure, contenant du P_2O_5 (3), et terminé à sa partie supérieure par un tube de pyrex (4), lui-même fermé par deux plaques de pyrex (5).

Ce tube de laiton est enfermé dans un tube de verre à double paroi (6), contenant dans sa partie intérieure un fil résistant de chromel (7) pouvant servir à échauffer l'élément. Enfin, tout l'ensemble est placé dans un vase de Dewar pouvant contenir, soit de la glace fondante, soit de la neige carbonique.

Un couple thermoélectrique (8), placé en contact avec l'élément étudié permet de repérer la température de celui-ci, l'autre soudure du couple étant placée dans la glace fondante. Il est d'ailleurs possible de s'assurer de l'homogénéité de la température de la lame, en mesurant la tension thermoélectrique produite dans celle-ci entre deux points, par exemple entre les électrodes A et B. Le pouvoir thermoélectrique du couple Au/Cu_2O étant d'environ 1 mV/degré C, il est possible, si la résistance de la lame est de 100.000 ω , de déceler sur un galvanomètre sensible à 10^{-9} amp. un écart de température de 1/10°.

Mesure de la caractéristique redresseur d'un élément. — La résistance de contact étant déterminée par des mesures de résistance entre les électrodes A, B, C faites au pont de Wheatstone, ces résistances sont déterminées pour différentes tensions E d'alimentation du pont. Si ρ est la résistance de contact, et r_1 la résistance mesurée entre les prises A et C, on a, en appelant e la tension aux bornes de ρ (fig. 6).

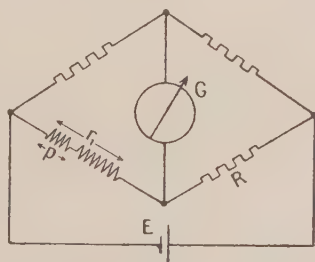


Fig. 6.

$$\frac{e}{\rho} = \frac{E}{r_1 + R} \text{ d'où : } e = E \frac{\rho}{r_1 + R} .$$

Il est par suite possible de tracer la courbe $\rho = f(e)$ qui donne la caractéristique redresseur de l'élément considéré.

Mesure de l'effet photoélectrique d'un élément. — Afin d'éliminer autant que possible les effets parasites du genre de ceux que signale C. Lopicque (23), j'ai utilisé comme source de lumière une lampe à sodium munie d'un écran jaune ne laissant pratiquement passer que la raie D. Bien que la longueur d'onde de cette dernière ne soit pas très intéressante pour les cellules au Cu_2O , dont la sensibilité est faible pour cette région spectrale, la lampe à sodium, grâce à son énergie considérable, est la seule qui m'ait fourni un éclairage suffisant pour l'étude de l'effet photoélectrique.

La lumière de cette lampe est condensée par une lentille et filtrée par une cuve à eau de 4 cm. d'épaisseur (afin d'éliminer l'infrarouge émis par la lampe, et qui aurait produit des effets thermiques nuisibles sur la cellule), puis tombe sur une lentille plan-cylindrique de 15 cm. de distance focale, et qui donne une focale brillante sur le trait d'or central C de la cellule, le faisceau étant dévié à angle droit par un prisme à réflexion totale placé en g (fig. 5).

Pour déterminer la grandeur de l'effet photoélectrique, j'ai mesuré le photopotentiel, c'est-à-dire la tension ϵ produite par la lumière entre l'électrode C et l'une des deux autres. Cette tension était mesurée au moyen d'un montage potentiométrique, dont la sensibilité permettait d'apprécier, sur les cellules peu résistantes, une f. é. m. de 10^{-5} volt.

III

Préparation des couches de contact et influence des différents facteurs sur leur résistance.

Il est bien évident qu'étant donné le montage que j'ai adopté, l'étude d'un contact tel que C (fig. 2) ne peut être faite d'une manière satisfaisante que si les autres contacts intercalés dans le circuit (en particulier A et B, fig. 2) sont peu résistants et ne possèdent pas de propriétés rectifiantes. C'est pour cette raison que j'ai tout d'abord cherché à préciser les conditions nécessaires pour obtenir un tel résultat.

I. Obtention de faibles résistances de contact. — Schottky et ses collaborateurs (8) ayant indiqué que le contact métal/ Cu_2O ne présentait généralement aucun effet redresseur ni photoélectrique quand la surface de l'oxyde avait été préalablement polie ou sablée, j'ai déterminé la résistance d'un tel contact sur un certain nombre d'éléments. On constate ainsi que les valeurs de la résistance de contact ρ sont toujours, sinon nulles, du moins petites devant la résistance de la lame, et à peu près invariables avec la tension appliquée e , ainsi que le montrent les tableaux I et II.

Dans ces conditions, quelle que soit la tension appliquée, on peut négliger ρ devant r , et évaluer ainsi la résistivité de la masse du Cu_2O étudié. L'examen des valeurs contenues dans ces tableaux conduit à définir une grandeur caractéristique du contact lui-même; d'une part, en effet, on voit que, dans l'ensemble, ρ croît avec r , d'autre part, il est logique de rapporter la résistance ρ à l'unité de surface de con-

tact. Si l'on désigne alors par R la résistivité de la lame et par P la résistance de contact rapportée à 1 cm^2 , intuitivement on peut penser que le rapport $K = \frac{P}{R}$ doit représenter les propriétés du contact.

Effectivement, le rapport K reste compris entre 1,6 et

TABLEAU I

Résistance de contact sur Cu_2O poli pour une tension de $+ 100 \text{ mV}$.

N°	r (en ohms)	r_1 (en ohms)	r_2 (en ohms)	$\rho = \frac{r}{2} (r_1 + r_2 - r)$ (en ohms)
1	32 750	16 540	16 510	150
2	90 410	48 800	41 810	100
3	110 100	61 900	48 900	350
4	35 130	16 950	18 390	10(5)
5	75 300	37 800	38 300	400
6	34 550	16 920	17 830	100
7	163 500	75 500	88 750	37(5)
8	113 000 000	56 800 000	57 800 000	900 000 à $\pm 300 000$ près

TABLEAU II

Variation de ρ en fonction de la tension appliquée e .

Métal négatif			Métal positif		
e (en volts)	ρ (1) (en ohms)	ρ (5) (en ohms)	e (en volts)	ρ (1) (en ohms)	ρ (5) (en ohms)
0,05	150	400	0,05	150	400
0,10	150	390	0,10	150	405
0,20	145	390	0,20	155	410
0,50	140	385	0,50	160	410
1,00	140	385	1,00	165	415

TABLEAU III

N ^{os}	r (en ohms)	R (en ohms/ cm/cm ²)	ρ (en ohms)	P (en ohms/ cm ²)	$K = \frac{P}{R}$
1	32 750	1 200	150	30	$2,5 \cdot 10^{-2}$
2	90 410	2 800	100	45	$1,6 \cdot 10^{-2}$
3	110 100	4 400	350	100	$2,3 \cdot 10^{-2}$
4	35 130	1 400	10(5)	30	$2,2 \cdot 10^{-2}$
5	75 300	3 500	400	80	$2,3 \cdot 10^{-2}$
6	34 550	1 500	100	25	$1,7 \cdot 10^{-2}$
7	163 500	6 700	37(5)	130	$1,9 \cdot 10^{-2}$
8	113 000 000	11 000 000	900 000	200 000	$1,8 \cdot 10^{-2}$

$2,5 \cdot 10^{-2}$ alors que la résistivité de la lame varie dans le rapport de 1 à 10^4 . La précision des mesures étant ici très mauvaise, du fait de la faible valeur de ρ devant r , r_1 et r_2 , on peut considérer ce rapport comme constant : c'est d'ailleurs là une propriété qui sera vérifiée beaucoup mieux dans la suite.

De toute façon, si les contacts A et B (fig. 2) sont obtenus par pulvérisation cathodique sur la surface du Cu_2O préalablement polie, l'erreur commise sur la résistivité de la masse du semi-conducteur sera faible, de l'ordre de quelques centièmes. De plus, de tels contacts ne possèdent pas de propriétés rectifiantes appréciables. Par conséquent, la chute de tension aux contacts A et B sera très faible et indépendante du courant qui les traverse, de sorte qu'il suffit de mesurer la résistance du Cu_2O entre les prises A et C, B et C, et la résistance de contact pour connaître la tension appliquée à cette dernière, ce qui est nécessaire pour la détermination de l'effet redresseur.

II. Différents facteurs déterminant la résistance de contact.

A. — INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT

Lorsque, par un procédé quelconque, on crée une résistance de contact, et que l'on suit la variation de celle-ci au cours du temps, on constate toujours qu'elle décroît spontanément. L'allure de cette variation est reproduite sur la courbe de la figure 7 : cette courbe représente sensiblement

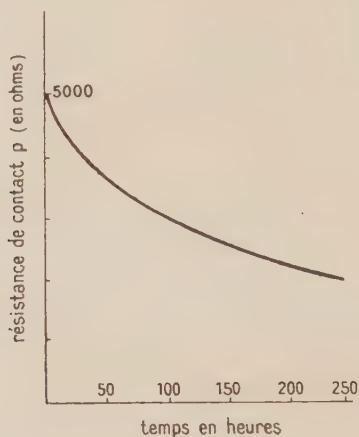


Fig. 7

une fonction exponentielle, et la rapidité de la chute semble ne pas dépendre de la résistance de contact. Ce résultat est d'ailleurs aisément explicable. On sait en effet que le Cu_2O n'est pas stable en présence d'air à la température ordinaire : l'oxygène est absorbé par le Cu_2O , ce qui a pour effet de diminuer sa résistance. Mais l'oxygène diffuse lentement et vraisemblablement de façon exponentielle à travers l'oxyde, de sorte que la résistance décroît elle-même de façon exponentielle.

B. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

La résistance de contact diminue quand la température augmente : l'étude de cette variation a été faite un certain nombre de fois, en particulier par Kurtchatow, Sinelnikow et Borissow (24) grâce à la méthode d'Auwers et Kershbaum. Tous les expérimentateurs ont trouvé que la résistance de contact se comporte comme un semi-conducteur ; le logarithme de sa résistance est proportionnel à $\frac{1}{T}$.

Ainsi, avant de faire une étude systématique de la formation des résistances de contact, il est essentiel de tenir compte des deux facteurs qui viennent d'être cités. Les mesures suivantes ont été faites à température déterminée (+ 16° C.) et deux heures environ après le traitement de la surface du Cu_2O , ce laps de temps était nécessaire à la constitution de l'électrode centrale, à la mise en place de la cellule dans le thermostat et à l'établissement de la température d'équilibre.

C. — INFLUENCE DES RÉACTIFS CHIMIQUES

SUR LA FORMATION DES CELLULES A COUCHE CATHODIQUE

a) *Influence des acides.* — Schottky signalant que l'attaque de la surface du Cu_2O par des acides dilués tels que NO_3H et SO_4H_2 donnent lieu à des effets photoélectriques et redresseurs élevés, c'est d'abord sur NO_3H que j'ai opéré, en prenant soin de maintenir constante la dilution de l'acide, que j'ai choisie arbitrairement égale à 5 o/o, la durée d'attaque du Cu_2O étant de 5 minutes à la température ambiante.

Dans ces conditions, on constate, ainsi que le montre le tableau suivant, que la résistance de contact P , rapportée à l'unité de surface, est proportionnelle à la résistivité R de la lame, ainsi que cela d'ailleurs était suggéré par l'étude du contact métal/ Cu_2O poli.

TABLEAU IV

N ^{os}	r en ohms	r ₁ en ohms	r ₂ en ohms	ρ en ohms	R en ohms/ cm/cm ²	P en ohms/ cm ²	K = $\frac{P}{R}$	Valeur moyenne de K
1	3 400	2 920	2 480	1 000	105	225	2,14	2,07
2	10 630	6 170	5 880	710	155	310	1,94	
3	2 980	3 000	3 020	1 520	290	680	2,33	
4	18 400	11 650	12 350	2 800	710	1 420	2,0	
5	21 600	13 800	12 900	2 550	850	1 800	2,12	
6	20 160	13 260	14 100	3 600	860	1 800	2,10	
7	27 000	17 460	16 560	3 510	1 050	2 130	2,03	
8	31 440	21 000	21 360	5 460	1 200	2 450	2,04	
9	22 170	19 570	15 400	6 400	1 360	2 700	1,98	
10	39 310	26 690	26 120	6 750	1 350	3 000	2,22	
11	37 590	28 040	21 550	6 000	1 420	2 950	2,08	
12	39 020	26 510	26 470	6 980	1 500	3 250	2,17	
13	41 050	27 530	28 640	7 560	1 700	3 410	2,01	
14	76 150	60 110	60 320	22 140	3 300	6 650	2,01	
15	101 150	89 420	97 050	426(65)	4 370	9 400	2,15	
16	150 100	100 500	110 000	30 200	7 210	14 800	2,05	
17	163 400	120 600	125 050	41 1(25)	8 000	16 500	2,06	
18	14,1.10 ⁶	11,2.10 ⁶	11.10 ⁶	4,05.10 ⁶	0,8.10 ⁶	1,6.10 ⁶	2,0	
19	113.10 ⁶	76.10 ⁶	83.10 ⁶	23.10 ⁶	5,1.10 ⁶	10,5.10 ⁶	1,95	

J'ai alors repris les mêmes mesures en utilisant le même acide mais, soit à une température différente, soit à des concentrations différentes. Le tableau V résume quelques-uns des résultats obtenus.

On voit que, dans tous ces cas, la résistance de contact rapportée à 1 cm² est proportionnelle, aux erreurs d'expériences près, à la résistivité de la lame. Afin de m'assurer de la généralité de ce phénomène, j'ai modifié l'agent d'attaque. Le tableau VI résume les résultats obtenus en attaquant la lame soit par SO₄H₂ dilué froid, soit par SO₄H₂ dilué bouillant.

La proportionnalité de P et de R est donc bien générale, et le rapport de ces deux quantités est défini par la nature du traitement superficiel du Cu₂O.

TABLEAU V

Agent d'attaque	N ^{os}	r en ohms	r ₁ en ohms	r ₂ en ohms	ρ en ohms	R en ohms/ cm/cm ²	P en ohms/cm ²	$\frac{P}{K = R}$	Valeur moyenne de K
NO ³ H dilué froid (5 o/o) pendant 1/2 minute	1	14 700	8 900	9 050	1 625	2 000	660	0,30	0,33
	2	34 270	19 490	21 400	3 310	4 700	1 340	0,35	
	3	88 510	48 320	47 230	3 520	9 100	2 530	0,36	
	4	163 500	89 500	81 500	4 000	10 000	3 200	0,31	
NO ³ H dilué bouillant pendant 1 minute	1	61 520	34 510	34 510	3 750	2 320	1 300	0,56	0,58
	2	43 700	26 230	23 530	3 030	1 820	1 020	0,60	
	3	121 000	75 540	75 500	15 020	5 350	3 000	0,56	
	4	183 400	105 000	101 500	11 500	8 200	4 600	0,60	
NO ³ H concentré froid pendant 1 minute	1	13 200	8 680	8 020	1 750	1 110	570	0,51	0,53
	2	23 640	15 110	16 570	4 020	3 250	1 750	0,54	
	3	93 200	55 200	60 200	11 100	7 100	4 000	0,56	
	4	148 000	85 200	89 000	13 200	9 000	4 500	0,50	

TABLEAU VI

Agent d'attaque	N°	r en ohms	r_1 en ohms	r_2 en ohms	ρ en ohms	R en ohms/ cm/cm ²	P en ohms/cm ²	$\frac{P}{K} = \frac{P}{R}$	Valeur moyenne de K
SO ⁴ H ² dilué à 20° pendant 5 minutes	1	45 820	25 610	24 430	2 110	1 850	870	0,47	0,47
	2	3 580	1 940	2 370	365	75	36	0,47	
	3	84 070	43 410	46 290	281(5)	3 600	1 830	0,51	
	4	152 100	80 030	87 130	7 530	7 800	3 420	0,43	
SO ⁴ H ² dilué à 100° pendant 2 minutes	1	18 420	12 620	12 610	3 40(5)	710	680	0,96	0,98
	2	41 950	23 450	31 250	6 37(5)	1 730	1 750	1,01	
	3	82 330	54 230	60 020	10 960	3 840	3 600	0,94	
	4	128 200	92 050	88 170	26 010	5 200	5 200	1,00	

TABLEAU VII

Agent d'attaque	N ^{es}	r en ohms	r_1 en ohms	r_2 en ohms	ρ en ohms	R en ohms/ cm/cm ²	P en ohms/cm ²	$\frac{P}{K} = \frac{P}{R}$	Valeur moyenne de K
NH ₄ Cl concentré à ébullition pendant 1 minute	1	10 220	9 880	9 740	4 700	155	390	2,50	2,58
	2	60 100	44 550	45 050	14 750	2 840	7 550	2,65	
	3	112 200	102 450	102 100	46 130	4 830	12 300	2,60	
	4	157 200	120 100	123 100	43 000	8 350	21 400	2,57	

L'hypothèse d'une pellicule de Cu_2O pur jouant le rôle d'une « couche d'arrêt » implique que l'action des réducteurs soit particulièrement favorable à la formation des couches de résistances élevées, et qu'au contraire, celle des oxydants leur soit défavorable.

b) *Influence des réducteurs.* — Un certain nombre de réducteurs tels que Cl_2Fe , Cl_2Sn attaquent le CuO qu'ils transforment en Cu_2O et n'ont aucune action sur ce dernier.

De même NH_4OH , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ attaquent, à la température ordinaire, beaucoup plus vite le CuO que le Cu_2O . Contrairement au résultat attendu, on n'obtient jamais, avec ces agents d'attaque, de résistances de contact élevées. Seul, le chlorure d'ammonium, qui attaque violemment la lame à chaud, donne naissance à des couches très résistantes, comme le montre le tableau VII.

Des réducteurs plus énergiques, tels que l'hydrosulfite de soude, réduisent à la fois CuO et Cu_2O , au point qu'une lame de Cu_2O , plongée dans une solution concentrée d'hydrosulfite, se recouvre presque instantanément d'une pellicule de cuivre très adhérente : néanmoins, la résistance du contact $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obtenu de cette manière, et très faible ($K = 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$).

c) *Influence des oxydants.* — Au contraire l'action des oxydants (perborate et persulfate de sodium) est particulièrement nette. Si le Cu_2O a déjà été traité de façon à faire apparaître une résistance de contact élevée, et qu'on le soumette à un oxydant, la résistance de contact diminue toujours considérablement. En particulier, si l'on chauffe le Cu_2O à l'air libre et qu'on mesure la résistance de contact en fonction du temps de chauffage, on constate qu'elle diminue continuellement. La rapidité de cette diminution est d'autant plus grande que la température est plus élevée tant que la température reste inférieure à 250°C . ; au delà de cette température, le Cu_2O se recouvre d'une pellicule épaisse de CuO qu'il faut détruire si l'on veut mesurer la résistance de con-

tact. Ceci n'est possible qu'en attaquant la lame par l'un des réactifs cités antérieurement. Mais il n'est pas possible d'arrêter l'attaque au moment précis où le CuO est complètement dissous, de sorte que le Cu_2O est lui-même attaqué, ce qui crée une nouvelle résistance de contact élevée.

D. — INFLUENCE DE LA CRISTALLISATION DU Cu_2O

Il faut d'ailleurs remarquer, ainsi que l'avait déjà signalé Schottky, que l'on n'obtient jamais de résistance de contact élevée s'il n'y a pas attaque profonde de la surface de Cu_2O et si, du même coup, la cristallisation superficielle n'apparaît pas. Certains auteurs (25) ont même vu dans cette cristallisation la propriété essentielle du contact métal/ Cu_2O , négligeant l'existence d'une couche pauvre en oxygène. Cette influence de la cristallisation est si nette qu'il m'a paru intéressant de rechercher si les dimensions des cristaux n'intervenaient pas.

En utilisant la propriété signalée au chapitre précédent, que les dimensions cristallines ne varient pratiquement pas au-dessous de 1.050° – 1.100° , on peut, en pratiquant un recuit convenable, modifier la résistivité spécifique d'une lame de Cu_2O et par suite la résistance de contact, qui lui est proportionnelle, sans changer la grandeur des cristaux. En conservant un mode d'attaque déterminé, on constate que le coefficient K des tableaux précédents est totalement indépendant des dimensions cristallines.

E. — ÉLÉMENTS A GRILLE DE CUIVRE

Un autre mode d'obtention de résistances de contact élevées consiste à effectuer sur la plaque de Cu_2O un dépôt électrolytique. En électrolysant une solution de SO_4H_2 ou de SO_4Cu (à 5 o/o environ), la plaque de Cu_2O constituant la cathode, et une lame de platine ou de cuivre, l'anode, on

constate que le Cu_2O se recouvre d'un dépôt de cuivre, si la tension est suffisante.

En faisant croître progressivement celle-ci à partir de zéro, on constate tout d'abord que le courant est très faible, à cause de la résistance relativement élevée de la plaque de Cu_2O . Puis on voit apparaître des bulles d'hydrogène qui recouvrent la cathode. Si l'on maintient la tension constante à partir de ce moment, on voit au bout d'un certain temps apparaître brusquement en un point un dépôt de cuivre.

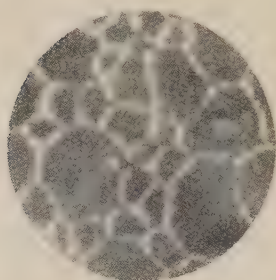


Fig. 8a.

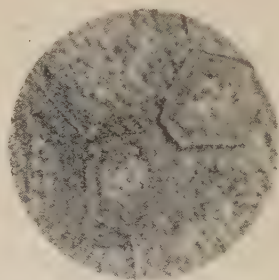


Fig. 8b.

Ainsi que l'a signalé Dubar (26), ce dépôt se forme initialement à la limite de séparation des cristaux, il se propage très rapidement sur la lame, toujours en suivant les contours cristallins. Si à ce moment l'on arrête l'électrolyse, il affecte la forme d'une grille de forme très complexe (fig. 8a). Lorsqu'on poursuit l'opération, le dépôt se développe en largeur, et recouvre bientôt toute la lame (fig. 8b).

En mesurant la résistance de contact d'un tel dépôt, on constate qu'elle est élevée; il n'est naturellement pas possible d'évaluer la surface du dépôt, et par suite d'étudier la variation de la résistance de contact rapportée à 1 cm^2 avec la résistivité de la lame. Cette catégorie de contacts se comporte

exactement comme ceux que l'on obtient avec des dépôts cathodiques de métal. Ils évoluent de la même façon avec le temps et présentent comme eux, des propriétés photoélectriques et rectifiantes.

F. — ÉLÉMENTS DONT LA PRISE CENTRALE EST CONSTITUÉE
PAR UNE PLAQUE DE CUIVRE SOUDÉE AU Cu_2O

Les contacts $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obtenus par oxydation d'une lame mince de cuivre dont le centre est recouvert d'un bloc épais de cuivre (la préparation de ces contacts a été décrite au chapitre II) se comportent de la même façon que les précédents.

La résistance de contact obtenue est toujours élevée devant la résistivité de la lame, mais il n'est pas possible de rechercher une relation entre ces deux quantités. Il est en effet naturel de penser que c'est le traitement thermique consécutif à l'oxydation qui détermine la résistance de contact et, par suite, qui correspond au traitement chimique des éléments cités précédemment; mais ce traitement thermique modifie en même temps la résistivité de la lame. Aussi ne peut-on pas trouver de relation entre P et R. Cependant quel que soit le traitement thermique, le rapport K reste toujours très élevé, de l'ordre de 50 à 350.

Les résistances de contact de ces éléments n'évoluent pratiquement pas avec le temps, ce qui est aisément compréhensible : l'oxygène de l'air doit en effet traverser une épaisseur de Cu_2O de l'ordre de 1/10 de millimètre au moins, avant d'atteindre la couche située entre le cuivre et le semi-conducteur; il ne peut donc parvenir à celle-ci qu'au bout d'un temps considérable, et en quantité infime.

En résumé, la résistance de contact métal-oxyde cuivreux dépend de quatre variables principales :

1° le temps depuis lequel la surface de l'oxyde a été traitée ;

- 2° la température ;
- 3° la résistivité spécifique de la masse du Cu_2O étudié ;
- 4° la nature du traitement superficiel de l'oxyde.

En maintenant constantes les deux premières quantités, on constate que la résistance de contact, rapportée à l'unité de surface, est proportionnelle à la résistivité de la masse de l'oxyde cuivreux, pour un mode de traitement déterminé de la surface. Ce dernier influe uniquement sur le facteur de proportionnalité.

On constate également que l'état cristallin de la surface est une condition nécessaire à l'apparition de résistances de contact élevées, mais que les dimensions des cristaux ne jouent aucun rôle.

IV

Relation entre la résistance de contact, l'effet photoélectrique et l'effet redresseur.

On a souvent pensé, ainsi qu'il a été signalé au premier chapitre, que l'effet photoélectrique et l'effet redresseur ne pouvaient avoir lieu qu'à condition qu'il existe, entre le métal et le semi-conducteur, une pellicule mince de faible conductibilité. Dans ces conditions, il est vraisemblable que la résistance de ce film exerce une influence importante sur chacun des deux effets.

L'étude de cette influence exige que l'on maintienne constantes toutes les variables dont peuvent dépendre ces effets : température, conductibilité de la masse du Cu_2O , intensité de la lumière incidente, et que l'on modifie seulement la résistance de contact. A cet effet, on peut utiliser le fait que celle-ci varie spontanément avec le temps. Mais, en général, cette variation n'est pas considérable, sauf pour les éléments obtenus par voie électrolytique : dans la plupart des cas, la résistance de contact ρ n'est, au bout de quelques jours, que deux ou trois fois plus petite que deux heures après la formation du contact. Aussi est-il préférable d'utiliser plusieurs fois une même lame, en lui faisant subir successivement divers traitements, de manière à réaliser des résistances de contact différentes. On peut ainsi mettre en évidence la variation de l'effet photoélectrique ϵ et du pouvoir redresseur en fonction de ρ , ce dernier facteur variant entre des limites assez étendues, 1 à 10 au moins.

A. — ETUDE DE L'EFFET PHOTOÉLECTRIQUE

Bien que la plupart des auteurs aient caractérisé l'effet photoélectrique par l'intensité du courant débité par la cellule, j'ai préféré mesurer le photopotential présenté par celle-ci. La première méthode présente en effet un grave inconvénient : l'intensité du courant dépend de la résistance du circuit extérieur à la cellule. Aussi ne peut-on effectuer la détermination du courant « de court-circuit », seul caractéristique de l'effet photoélectrique, que si cette résistance extérieure est nulle, ou tout au moins négligeable devant la résistance de contact. Or, comme cela a déjà été indiqué, le circuit extérieur comprend, outre l'appareil de mesure, une partie considérable de la masse du semi-conducteur; dans les cas les plus favorables, la résistance de ce dernier est encore le $1/10$ au moins de la résistance de contact : on ne peut donc pas, même dans ces conditions, mesurer le courant de court-circuit avec précision, et souvent même, la mesure est incorrecte.

La mesure du photopotential ne présente pas cet inconvénient, mais en revanche, on peut lui objecter que la d. d. p. créée entre les électrodes diminue le nombre d'électrons susceptibles de parvenir au métal. On peut toutefois rendre cet effet négligeable en utilisant une lumière de faible intensité, qui donne naissance à des photopotentiels peu élevés.

En outre, lorsque l'on veut comparer des résultats obtenus sur différents éléments, il faut rapporter les grandeurs mesurées à l'unité de surface. Or, le courant i débité par le photoélément est proportionnel à la surface éclairée s , alors que le photopotential ε en est indépendant. On sera donc conduit, si l'on mesure le photocourant, à comparer les quantités $\frac{i}{s}$ et ρs , où ρ est la résistance de contact, et si l'on mesure le photopotential, les quantités ε et ρs . Comme la

détermination de s est assez délicate, l'erreur commise dans le premier cas sera plus élevée que dans le second.

Le tableau VIII donne, pour un certain nombre de lames, les valeurs de la résistance de contact rapportée à 1 cm^2 (P) et celles du photopotential correspondant (ε).

En représentant ces résultats en coordonnées logarithmiques, $x = \log P$, $y = \log \varepsilon$, on constate que la courbe représentative est une droite (fig. 9) pour chaque contact étudié.

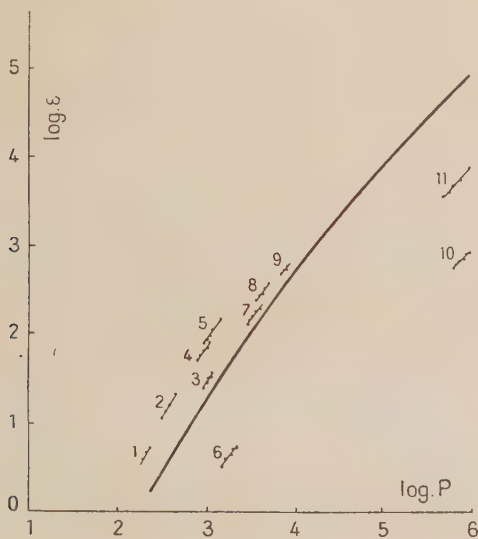


Fig. 9.

La pente S de ces droites est figurée dans la colonne 5 du tableau. Toutes les mesures reproduites ici ont été faites à $+16^\circ$. Les cellules étudiées correspondent à des éléments du premier type, c'est-à-dire attaqués superficiellement par un réactif convenable et ensuite métallisés par pulvérisation cathodique.

Bien qu'il ne soit pas possible de déterminer P pour un élément à grille formée électrolytiquement, puisque la sur-

TABLEAU VIII

N ^{os}	P en ohms/cm ²	ϵ en 10 ⁻⁵ volt	log P	log ϵ	S
1)	265	5	2,42	0,70	2,0
	240	4,5	2,38	0,65	
	215	3,5	2,33	0,54	
	200	3	2,30	0,48	
2)	550	22	2,74	1,34	1,9
	420	16	2,62	1,20	
	390	14	2,59	1,14	
	330	10,5	2,52	1,02	
3)	1 090	38	3,04	1,57	1,80
	1 040	33	3,02	1,51	
	990	31	2,99	1,49	
	930	27	2,97	1,43	
	850	23	2,93	1,36	
4)	1 100	80	3,04	1,90	1,75
	1 050	75	3,02	1,87	
	1 010	68	3,00	1,83	
	970	61	2,98	1,79	
	910	56	2,95	1,74	
	865	51	2,93	1,71	
5)	1 680	170	3,22	2,23	1,50
	1 220	108	3,09	2,03	
	1 200	103	3,08	2,01	
	1 050	85	3,02	1,93	
	1 000	80	3,00	1,90	
	970	78	2,99	1,87	
6)	2 520	6,5	3,40	0,81	1,40
	2 300	5,5	3,36	0,74	
	2 200	5,0	3,34	0,70	
	2 050	4,5	3,31	0,65	
	1 850	4,0	3,27	0,60	
7)	3 000	160	3,48	2,20	1,30
	2 900	152	3,46	2,18	
	2 720	142	3,43	2,15	
	2 540	131	3,40	2,12	
	2 470	127	3,39	2,10	
	2 350	118	3,37	2,07	

TABLEAU VIII (suite)

N ^{os}	P en ohms/cm ²	ϵ en 10 ⁻⁵ volt	log P	log ϵ	S
8)	4 000	305	3,60	2,48	1,25
	3 800	275	3,58	2,44	
	3 730	270	3,57	2,43	
	3 610	255	3,56	2,41	
	3 540	255	3,55	2,41	
	3 420	250	3,53	2,38	
9)	8 250	640	3,92	2,81	1,20
	8 000	610	3,90	2,78	
	7 730	590	3,89	2,77	
	7 400	565	3,87	2,75	
	7 100	525	3,85	2,72	
	6 800	500	3,83	2,70	
10)	775 000	900	5,88	2,95	1,0
	710 000	840	5,85	2,92	
	650 000	750	5,81	2,87	
	590 000	700	5,77	2,84	
	550 000	645	5,74	2,81	
	520 000	600	5,72	2,78	
11)	900 000	7 300	5,95	3,86	1,05
	750 000	5 900	5,87	3,77	
	690 000	5 300	5,83	3,72	
	570 000	4 600	5,76	3,66	
	480 000	3 900	5,68	3,59	

face de la grille est inconnue, on peut suivre la variation du photopotential en fonction de la résistance de contact ρ , pour une cellule donnée. Le tableau IX montre que l'allure de cette variation est la même que pour les cellules à couche cathodique. Mais la variation spontanée de ρ est beaucoup plus considérable que dans le cas précédent; aussi n'est-il généralement plus possible de définir la pente S, les courbes $f(\log \rho, \log \epsilon)$ ne pouvant être assimilées à des droites que pour des valeurs de ρ relativement voisines : c'est pour-

TABLEAU IX

ρ en ohms	ε en 10^{-5} volt	$\log \rho$	$\log \varepsilon$	S_m
2 170	825	3,336	2,92	1,2
1 980	725	3,297	2,86	
1 900	675	3,279	2,83	
1 860	660	3,269	2,82	
1 470	450	3,167	2,65	
1 350	400	3,130	2,60	1,5
1 215	355	3,085	2,55	
1 080	296	3,033	2,47	
1 020	254	3,008	2,40	
680	132	2,832	2,12	
610	109	2,785	2,03	2,0
530	82	2,724	1,91	
420	54	2,623	1,73	
315	24	2,450	1,38	
29 600	600	4,471	2,78	1,8
29 500	570	4,469	2,76	
28 400	540	4,453	2,73	
28 300	520	4,452	2,72	
27 400	490	4,437	2,69	
26 000	450	4,414	2,65	2,0
1 230	16	3,09	1,20	
1 170	14,5	3,07	1,16	
1 140	14	3,06	1,15	
1 070	12	3,03	1,08	
1 030	11	3,01	1,04	
980	10	2,99	1,00	

quoi on a indiqué, dans la colonne 5, les valeurs de la pente moyenne S_m pour des petits intervalles de ρ .

Il n'a pas été possible d'effectuer des mesures analogues pour les éléments Cu/Cu₂O obtenus par soudure aux environs de 1 000°. La partie active de la cellule est alors séparée de l'extérieur par la masse de l'oxyde cuivreux, qui constitue un écran rouge. Il faudrait donc effectuer les mesures en lumière rouge, domaine de sensibilité très faible, et même dans ce cas, il est très difficile de connaître le flux lumineux

qui tombe sur le contact, par suite de l'absorption du Cu_2O .

Si l'on examine (fig. 9) les différents tronçons de courbe correspondant à des cellules $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ (couche cathodique), on voit que, pour une valeur donnée de $\log P$, dans tout l'intervalle étudié, la pente est la même quel que soit l'élément. Mais la résistance de contact n'est pas la seule variable dont dépende l'effet photoélectrique, puisque, pour une valeur donnée de P , ε peut varier dans le rapport de 1 à 25 environ (Tableau VIII, nos 6 et 7). On peut donc représenter la variation du photopotentiel en fonction de la résistance de contact par la relation.

$$\log \varepsilon = a + S \log P \quad (1)$$

où a est une constante qui ne dépend que de la lame étudiée, et S une fonction de P . Cette relation n'a été vérifiée, pour une même lame, que pour des valeurs de P relativement voisines; mais il est logique de penser qu'elle s'applique dans tout l'intervalle des résistances de contact étudiées, c'est-à-dire de $P = 200 \omega^2/\text{cm}^2$ à $P = 900\,000 \omega/\text{cm}^2$, puisqu'elle est valable pour toutes les lames examinées, quelle que soit la valeur de P qui les caractérise.

La courbe représentant l'équation (1) (fig. 9) pour une valeur arbitraire de a permettra donc de déterminer, pour une lame de résistance de contact donnée, la valeur de ε pour une valeur quelconque de P , à condition de connaître le paramètre a relatif à cette lame. En d'autres termes, la connaissance d'un seul point de la courbe permet de déterminer celle-ci tout entière.

La variation de la pente S en fonction de P ne peut être attribuée, comme on pourrait le supposer au premier abord, à l'influence de la d. d. p. créée par la lumière entre métal et semi-conducteur, car, dans ces conditions, la pente des caractéristiques devrait être, à résistance de contact constante, d'autant plus petite que le photopotentiel, jouant le rôle d'une d. d. p. antagoniste, est plus grand. Nous avons vu que ce n'est pas le cas.

B. — ÉTUDE DE L'EFFET REDRESSEUR

L'étude de l'effet redresseur nécessite la définition précise du pouvoir redresseur d'un élément; suivant la définition adoptée, on verra en effet qu'on obtient les résultats les plus divers.

a) On appelle communément pouvoir redresseur le rapport $\varpi_1 = \frac{I_1}{I_2}$ des courants qui traversent un élément rectifiant pour deux tensions opposées $\pm e$. Ce rapport ϖ_1 varie considérablement avec la tension choisie; il semble d'ailleurs (J. Frenkel et A. Joffé (12)) que de nombreuses contradictions proviennent de ce que certains auteurs n'ont pas tenu compte de la chute de tension produite dans la masse du semi-conducteur, assimilant ainsi la tension totale E appliquée à l'élément et la tension e effectivement appliquée à la couche de contact: dans ces conditions, les valeurs de ϖ_1 , ainsi obtenues sont toujours inférieures aux valeurs véritables.

b) Partant de la courbe caractéristique courant-tension, J. Frenkel et A. Joffé (12) ont défini le pouvoir redresseur de la façon suivante: la densité de courant I peut être représentée, tout au moins pour de faibles valeurs de e , par l'équation:

$$I = \alpha_1 e + \alpha_2 e^2 \quad (1)$$

On peut expliciter la résistance apparente pour 1 cm² de surface:

$$P = \frac{e}{I} = \frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2 e} = \frac{1}{\alpha_1} \frac{1}{1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} e} \quad (2)$$

où $\frac{1}{\alpha_1}$ représente la résistance $P = P_0$ pour $e = 0$.

Pour les faibles valeurs de e , on peut écrire:

$$P = P_0 \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} e \right) \quad (2 \text{ bis})$$

$P_0 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ est le coefficient angulaire de la droite que représente l'équation (2 bis). En fait, P n'est pas généralement proportionnel à e , mais on peut, au voisinage de $e = 0$, confondre la courbe $f(P, e)$ avec sa tangente. De sorte que :

$$P_0 \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \left(\frac{dP}{de} \right)_{e=0}$$

ou :

$$\sigma_2 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{1}{P_0} \left(\frac{dP}{de} \right)_{e=0}.$$

C'est cette qualité $\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ que Frenkel considère comme caractéristique du redressement et qu'il nomme pouvoir redresseur.

c) Cette définition se rattache à celle qu'a donné antérieurement M. R. Audubert (48) pour les détecteurs à sulfure d'argent. Le courant traversant un redresseur peut être représenté, sous une forme très générale pour des tensions opposées $\pm e$, par les relations :

$$\begin{aligned} I_1 &= \alpha e + \beta e^2 + \gamma e^3 + \delta e^4 \\ -I_2 &= -\alpha e + \beta e^2 - \gamma e^3 + \delta e^4. \end{aligned}$$

Le courant résultant a donc pour valeur :

$$I_1 - I_2 = 2\beta e^2 + 2\delta e^4.$$

La quantité $\frac{I_1 - I_2}{e^2} = 2\beta + 2\delta e^2$ tend vers 2β quand e tend vers zéro. C'est cette quantité $\sigma = 2\beta$ qui représente le pouvoir redresseur de l'élément. Il est d'ailleurs possible d'exprimer σ en fonction de la résistance de contact. On a en effet :

$$\frac{e}{I_1} = P_1 \quad ; \quad \frac{e}{I_2} = P_2.$$

De sorte que :

$$\frac{\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2}}{e} = \frac{P_2 - P_1}{P_2 \cdot P_1 \cdot e} = 2\beta + 2\delta e^2.$$

Lorsque e tend vers 0, P_2 et P_4 tendent vers une même limite P_0 , et $\frac{P_2 - P_4}{e}$ tend vers $\frac{1}{2} \left(\frac{dP}{de} \right)_{e=0}$.

Par suite :

$$\frac{1}{2P_0^2} \left(\frac{dP}{de} \right)_{e=0} = 2\beta = \sigma.$$

Entre σ et ϖ_2 , il existe donc la relation :

$$2P_0\sigma = \varpi_2.$$

d) On peut encore définir le pouvoir redresseur par la quantité $\varpi_3 = \left(\frac{dP}{de} \right)_{e=0}$, qui représente l'inclinaison à l'origine des caractéristiques résistance de contact tension. Cette définition convient particulièrement au cas des éléments rectifiants au Cu_2O , dans lesquels l'effet redresseur se manifeste certainement par une variation de la résistance de contact sous l'influence de la tension. Il est par suite logique d'admettre que le pouvoir redresseur est d'autant plus grand que cette variation est elle-même plus grande. Dans ce cas, on a la relation :

$$\varpi_3 = P_0\varpi_2 = 2P_0^2\sigma.$$

Le tableau X donne, pour un certain nombre d'éléments, les valeurs de P pour différentes tensions e . Dans les dernières colonnes sont portés les pouvoirs redresseurs correspondant aux diverses définitions qui viennent d'être rappelées.

En particulier, les valeurs de ϖ_1 sont fournies pour des tensions opposées de 100 et 400 mV.

Ces caractéristiques ont été déterminées indifféremment soit sur des contacts $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ obtenus, après traitement chimique convenable, par pulvérisation cathodique, soit sur des contacts $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ formés par soudure. Il n'a pas été possible de trouver, pour une même valeur de P , une différence quelconque entre les caractéristiques de ces deux types d'éléments.

On peut déduire de ce tableau la valeur de P_0 relative à

chaque élément étudié, et tracer les courbes représentant la variation de ϖ en fonction de P_0 . L'allure de ces courbes varie considérablement avec la définition adoptée (fig. 10). On voit en particulier que suivant les valeurs de e choisies pour ϖ_1 , le maximum de la courbe se déplace vers les grands P_0 . Il ne m'a pas été possible de déterminer ϖ_1 pour $e > 400$ mV ; il eût été en effet nécessaire pour cela d'alimen-

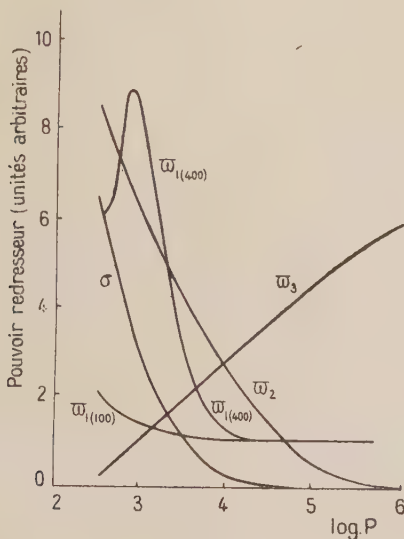


Fig. 10.

ter le pont de Wheatstone sous une tension supérieure à 6 volts qu'il ne pouvait supporter.

D'ailleurs l'allure des courbes tension-résistance de contact montre d'une façon évidente que le maximum du pouvoir redresseur se déplace toujours vers les grandes valeurs de P quand on fait croître la tension e pour laquelle il est mesuré. En choisissant une tension e suffisamment grande, 10 volts par exemple, on obtiendrait une courbe $f(\varpi, P)$ continuellement croissante. (Une telle mesure n'est d'ailleurs possible,

TABLEAU X

Métal négatif		Métal positif		Pouvoir redresseur				
e_{mV}	P/cm ²	e_{mV}	P/cm ²	$\overline{w}_1$ $e=100 mV$	$\overline{w}_1$ $e=400 mV$	$\overline{w}_2$ en volt ⁻¹	σ en volt ⁻¹ ohm ⁻¹	$\overline{w}_3$ en ohms par volt
18	322	18	345	2,05	6,3	1,05	$1,6 \cdot 10^{-3}$	350
51	275	52	360					
112	180	116	370					
252	80	268	380					
510	30	550	380					
87	970	97	1 140	1,2	1,3	0,91	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1 000
112	930	130	1 150					
180	780	163	1 155					
235	560	280	1 175					
375	200	400	1 165					
400	160	445	1 150					
34	1 670	34	1 750	1,15	8,5	0,75	$2,2 \cdot 10^{-2}$	1 300
95	1 525	104	1 780					
121	1 430	136	1 795					
141	1 300	168	1 820					
210	990	230	1 850					
305	540	315	1 900					
410	220	440	1 890					
47	2 825	49	3 050	1,14	4,25	0,6	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1 700
90	2 720	114	3 100					
155	2 370	169	3 130					
190	2 120	205	3 150					
270	1 530	310	3 200					
340	1 100	370	3 200					
390	780	430	3 230					
90	7 700	89	8 200	1,06	1,4	0,35	$2,3 \cdot 10^{-5}$	2 700
174	7 460	180	8 400					
241	7 220	270	8 590					
350	6 800	360	8 720					
430	6 450	450	8 850					

TABLEAU X (suite)

Métal négatif		Métal positif		Pouvoir redresseur				
e_{mV}	P/cm^2	e_{mV}	P/cm^2	$\overline{\omega}_1$ $e = 100 mV$	$\overline{\omega}_1$ $e = 400 mV$	$\overline{\omega}_2$ en volt ⁻¹	σ en volt ⁻¹ ohm ⁻¹	$\overline{\omega}_3$ en ohms par volt
50 100 200 300 400	25 750 25 600 25 100 24 600 24 000	50 100 200 300 400	26 100 26 300 26 600 26 900 27 100	1,02		0,14	$2,7 \cdot 10^{-8}$	3 500
87 172 258 344 430	56 200 55 800 55 400 54 700 54 000	86 172 260 350 440	57 000 57 300 57 700 58 000 58 400	1,02		0,07	$6,10^{-7}$	4 000
80 159 230 304 375 450	480 000 479 000 479 000 478 000 477 000 475 000	83 163 249 325 405 465	481 000 482 000 482 000 483 000 483 000 484 000	1,02		0,01	$1,3 \cdot 10^{-8}$	6 000

ainsi que Nasledov et Nemenov (27) l'ont montré, qu'en utilisant des tensions de très courte durée (10^{-3} seconde) pour éviter l'échauffement par effet Joule). Aussi me semble-t-il préférable d'utiliser la dernière définition ($\overline{\omega}_3$) qui évite ces inconvénients.

L'examen simultané des courbes photopotential-résistance de contact et pouvoir redresseur-résistance de contact permet de répondre à une question fortement controversée : y a-t-il, ou non, une liaison entre l'effet photoélectrique et l'effet redresseur ?

A l'époque des premiers travaux sur les éléments à l'oxyde cuivreux ou au sélénium, la réponse semblait indiscutable-

ment affirmative. Certains auteurs, Auwers et Kershbaum (16) tout particulièrement, avaient même édifié sur cette liaison, une théorie rendant approximativement compte de la variation du photopotentiel en fonction de l'intensité lumineuse et permettant, du même coup, de mesurer la résistance de contact.

Mais, depuis quelques années, cette question a été fortement discutée, certains auteurs ayant cru constituer des éléments ne présentant que l'effet photoélectrique, à l'exclusion de l'effet redresseur, ou réciproquement. Il semble donc qu'il y ait contradiction entre l'existence de tels effets et les résultats qui viennent d'être indiqués. Mais cette contradiction n'est qu'apparente : elle est due en effet à trois catégories de causes d'erreurs.

1° Si l'on a signalé l'existence de couples photoélectriques ne présentant pas d'effet redresseur, cela tient à ce que la plupart des cellules de type commercial sont constituées par deux contacts métal/semi-conducteur. L'un et l'autre présentent à la fois des propriétés photoélectriques et rectifiantes. Mais, du fait de la grande absorption optique du semi-conducteur, on ne peut éclairer qu'un seul des deux contacts. Les deux couples rectifiants étant montés en opposition, l'effet redresseur global pourra être nul, tandis que l'effet photoélectrique apparaîtra intégralement.

2° Il y a quelques années, Borissow, Sinelnikow et Walther (28) ont obtenu des cellules photoélectriques au Cu_2O ne présentant pas d'effet redresseur, en refroidissant sous vide, à partir de 1000° , des échantillons de cuivre recouverts d'oxyde cuivreux. Dans ces conditions, la masse du Cu_2O présente une résistivité extrêmement élevée, et la résistance de contact doit être considérable. Les auteurs indiquent d'ailleurs que les photopotentiels obtenus sont très grands, ce qui est pleinement d'accord avec les résultats exposés antérieurement, mais ils ne précisent pas comment ils ont déterminé le pouvoir redresseur, ni quelle définition ils ont

choisie pour celui-ci. Il semble qu'ils se soient bornés à mesurer le courant traversant la cellule pour deux tensions opposées, de quelques volts. Comme la résistance de la masse du Cu_2O était, dans leurs expériences, très élevée, la résistance de l'ensemble ne pouvait varier que d'une quantité infime, d'autant plus que la tension effectivement appliquée à la couche limite, déduction faite de la chute de tension dans la masse du semi-conducteur, ne pouvait être qu'assez faible (quelques dixièmes de volts tout au plus).

3° En dernier lieu, il faut signaler que Jousé (15) a obtenu des éléments rectifiants ne présentant pas d'effet photoélectrique par la constitution de couches d'arrêt artificielles obtenues en recouvrant une plaque de Cu_2O de minces couches d'isolants tels que le verre, la bakelite, le soufre, le quartz, l'anhydride borique, le chlorure de sodium. Mais nous verrons que ce résultat n'a rien d'étonnant, et qu'il faut plutôt voir là une anomalie apparente, provenant de ce que de tels couples ont un mécanisme entièrement différent de celui du redresseur au Cu_2O ou au Se.

En résumé, l'effet redresseur et l'effet photoélectrique de couche d'arrêt sont tous deux fonctions de la résistance de contact, et il n'est pas possible, dans un élément au Cu_2O , de faire apparaître uniquement l'un d'eux. Les faits expérimentaux qu'on a pu objecter à cette relation entre les deux effets proviennent, soit de mesures globales insuffisamment décomposées par rapport à chaque variable, soit d'interprétations théoriques fausses.

Influence de la température sur l'effet photoélectrique et sur l'effet redresseur.

On sait depuis longtemps que les cellules photoélectriques et les redresseurs à l'oxyde cuivreux et au sélénium sont très sensibles à l'influence de la température. Teichmann (29) fut le premier à donner les valeurs du coefficient de température de l'effet photoélectrique du Cu_2O , mesuré sur un élément « à face postérieure ».

a) Le *photocourant* croît tout d'abord quand la température s'abaisse, puis passe par un maximum vers -80° pour décroître ensuite. Mais le coefficient de température de l'effet varie considérablement d'un échantillon à l'autre : si, au voisinage de la température ambiante, il est toujours négatif, il varie, suivant la cellule étudiée, de 0,1 à 1 0/0 par degré.

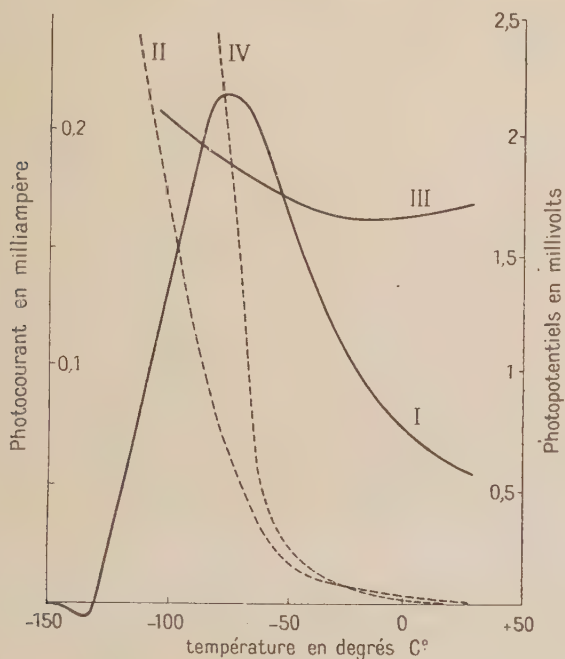
b) La variation du *photopotentiel* a une allure nettement différente. Celui-ci croît continuellement quand la température s'abaisse de $+75^\circ \text{C.}$ à -200°C. ; mais, ici encore, il n'est pas possible de préciser le coefficient de température, qui varie sensiblement dans les mêmes proportions que celui du photocourant. La figure 11 représente en fonction de la température, portée en abscisses, la variation du photocourant et du photopotentiel : elle a été déterminée d'après les mémoires de Lange (30) et de Teichmann.

De son côté, Schottky (31) a étudié l'effet de face antérieure qui se comporte très différemment :

a) Le coefficient de température du photocourant est tantôt positif, tantôt négatif, mais en général relativement faible aux températures ordinaires (de l'ordre de $\pm 0,1$ 0/0

par degré). Aux basses températures, il devient beaucoup plus grand (10/o) et reste toujours négatif.

b) Par contre, le photopotential croît toujours quand l'élément se refroidit, mais son coefficient de température est



Photocourant : I. Face postérieure ; II. Face antérieure.
Photopotentiels : I. Face postérieure ; II. Face antérieure.

Fig. 11.

généralement plus grand que celui des éléments à face postérieure (fig. 11).

Enfin, j'ai pu moi-même observer que, pour un élément déterminé, le coefficient de température du photopotential peut varier considérablement au cours du temps, celui du photocourant pouvant même s'inverser.

La différence entre les valeurs des coefficients de température d'un élément à l'autre, et plus particulièrement d'un

type de cellule à l'autre, a paru surprenante à juste titre, ces éléments étant par ailleurs absolument identiques :

1° Tous deux sont obtenus par contact d'un métal avec le Cu_2O .

2° Nous avons vu au chapitre précédent que les effets redresseurs obtenus sur l'un ou sur l'autre sont indiscernables.

Aussi m'a-t-il paru intéressant de rechercher comment se modifiaient les caractéristiques photopotentiel-résistance de contact quand la température varie. L'élément étudié était placé dans le thermostat décrit au chapitre II. Le vase de Dewar (fig. 5) étant rempli de glace fondante, on peut faire varier la température entre $+ 2^\circ$ (les pertes par rayonnement ne permettaient pas de descendre plus bas) et $+ 75^\circ \text{C.}$ au moyen du four auxiliaire. Les températures inférieures à 0° étaient obtenues en remplaçant la glace fondante par de la neige carbonique. Pour la raison qui vient d'être indiquée, la température la plus basse qu'on pouvait atteindre était de $- 58^\circ$. D'ailleurs, à cette température, la résistance du Cu_2O est déjà si élevée que les mesures deviennent difficiles.

Le tableau XI reproduit les mesures de P et de ϵ pour une même lame à différentes températures. Les différentes valeurs de P ont été obtenues en laissant la lame « vieillir » d'elle-même. Dans la dernière colonne du tableau figure la pente S de la courbe $f(\log P, \log \epsilon)$ qui, pour le petit intervalle de P étudié, est sensiblement une droite.

On voit, en se reportant au tableau VIII du chapitre précédent, que la pente S demeure invariable, pour une valeur donnée de P , quand la température varie. Ce phénomène est général, il a été observé sur toutes les lames étudiées. Les courbes $f(\log P, \log \epsilon)$ subissent donc uniquement une translation, dirigée dans le sens des photopotentiels croissants quand la température s'élève (fig. 12).

TABLEAU XI

T en degrés centigrades	P en ohms/cm ²	ε en 10^{-5} volt	log P	log ε	S
+ 72°	970	56	2,98	1,75	1,80
	810	46	2,91	1,66	
	640	33	2,81	1,52	
	490	20	2,69	1,29	
+ 52°	1 150	56	3,06	1,75	1,75
	930	42	2,97	1,62	
	770	29	2,87	1,46	
	630	21	2,80	1,32	
+ 25°	2 090	103	3,32	2,01	1,30
	1 740	80	3,24	1,90	
	1 500	66	3,18	1,82	
	1 260	50	3,10	1,69	
+ 2°	4 000	185	3,60	2,27	1,27
	3 400	156	3,53	2,19	
	2 900	125	3,46	2,10	
	2 300	94	3,36	1,97	
- 25°	11 350	511	4,05	2,70	1,10
	9 900	428	3,99	2,63	
	7 350	315	3,87	2,50	
	5 750	230	3,76	2,36	
- 54°	48 200	1 850	4,68	3,27	1,05
	36 500	1 550	4,56	3,19	
	31 100	1 330	4,49	3,12	
	25 600	1 020	4,41	3,01	
	19 500	760	4,29	2,88	

Les anomalies apparentes présentées par le coefficient de température du photopotential deviennent alors aisément explicables. Celui-ci est en effet fonction de deux variables : la résistance de contact P et la température T ; mais ces deux

variables ne sont pas indépendantes, puisque, comme il a déjà été signalé, P obéit à la loi de Vogt :

$$P = P_0 e^{\frac{W}{kT}} \quad (1)$$

Par suite, lorsque la température croît :

1° La résistance de contact diminue. En dérivant l'équa-

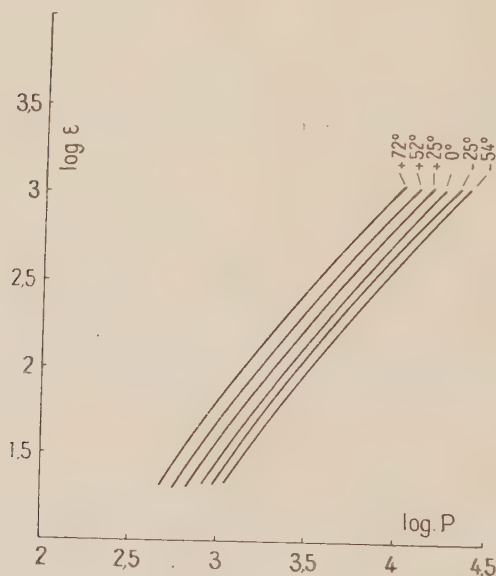


Fig. 12.

tion (1) on obtient $\frac{dP}{dT} = \frac{P_0 W}{k} e^{\frac{W}{kT}} = \beta P$, où $\beta = \frac{W}{k}$ est un paramètre qui ne dépend, en première approximation, que du Cu_2O étudié. (On ne tient pas compte ici de la variation du travail d'arrachement électronique W avec la température. D'après Joffé (32), cette variation serait problématique).

Mais, en outre, ε est fonction de P . Pour de faibles varia-

tions de P , on a $\log \varepsilon = S \log P$, ou $\varepsilon = P^S$, S étant compris entre 1 et 2 suivant la valeur de P . Par suite :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \times \frac{\partial P}{\partial T} = S P^{S-1} \beta P = S \beta P^S$$

2° D'après ce que nous venons de voir, pour une résistance de contact donnée, ε croît avec T . En nous limitant au cas des faibles écarts de températures $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = \alpha$, α étant une constante.

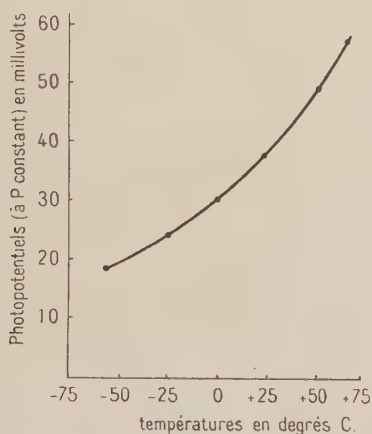


Fig. 13.

La variation totale du photopotentiel sera donc :

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \alpha + S \beta P^S$$

Si, en se reportant à la figure 12, on détermine graphiquement le coefficient de température du photopotentiel, pour $P = 1.000 \text{ } \omega/\text{cm}^2$ à $T = 52^\circ$, on trouve $\frac{d\varepsilon}{dT} = 0,25 \text{ } 0/0$ par degré. Pour $P = 6.000 \text{ } \omega/\text{cm}^2$, $T = 52^\circ$, $\frac{d\varepsilon}{dT} = 0,17 \text{ } 0/0$ par degré.

Comme il peut arriver que deux cellules donnent le même

photopotential sans avoir la même résistance de contact, elles peuvent avoir des coefficients de température différents, D'autre part, P variant spontanément avec le temps, le coefficient de température du photopotential variera de même.

Il est d'ailleurs possible de déterminer la variation avec la température du photopotential à résistance de contact constante. Celle-ci, ainsi que le montre la courbe de la figure 13, n'est pas linéaire, mais, dans un domaine restreint de températures, on peut l'assimiler à une droite. Par exemple, au voisinage de la température ambiante, le coefficient de température est d'environ $+10/0$ par degré.

Le photopotential varie donc, à résistance de contact constante, dans le même sens que la conductibilité du Cu_2O . On peut par suite se demander si ce n'est pas la variation, avec la température, de la résistance de la masse du Cu_2O qui détermine la variation correspondante du photopotential. Dans ces conditions, il devrait y avoir, à toute température, une relation entre ces quantités. Ce n'est pas du tout le résultat que donne l'expérience, ainsi que le montre le tableau suivant, dans lequel les mesures de photopotential sont reproduites pour différentes lames de résistivités massiques différentes, mais de résistances de contact voisines. Comme l'on connaît la variation de ϵ avec P , il a été possible de calculer les valeurs de ϵ correspondant toutes à la même valeur de P d'après la valeur connue de la pente $S = \frac{\log \epsilon}{\log P}$.

Il n'y a aucune relation apparente entre R et ϵ . Mais il est possible qu'on ne mesure là que l'effet global de R et d'une autre variable inconnue qui masque l'influence de la première. Il serait en particulier possible que cette variable inconnue fût la répartition des impuretés dans la masse du Cu_2O , ou celle des imperfections cristallines, qui diminuent le libre parcours moyen des photoélectrons, donc le nombre de ceux qui atteignent le métal, et par conséquent le photopotential.

TABLEAU XII

P en ohms/cm ²	R en ohms, cm/cm ²	ε en 10 ⁻⁵ volt	ε en 10 ⁻⁵ volt calculé pour
210 180 92 210 150 200	52 53 55 100 680 2 400	20 15 5 27 5 4,5	P = 200 ω /cm ² 18 18 23 24 9 4,5
550 700 600 860 865 760	300 750 2 250 5 100 8 200 9 400	20 21 13 58 58 53	P = 700 ω /cm ² 30 21 17 37 37 44
1 300 1 410 1 500 1 150 1 200 1 760 1 550	800 1 090 2 530 5 300 9 100 9 400 9 800	100 37,5 175 35 140 194 154	P = 1 500 ω /cm ² 130 41 175 51 209 154 150
3 000 2 700 2 900 3 400 3 100 2 900	1 070 2 100 5 400 7 200 9 200 10 800	74 155 200 211 225 70	P = 3 000 ω /cm ² 74 178 209 178 214 73
900 000 775 000	600 000 2 500 000	7 300 900	P = 900 000 ω /cm ² 7 300 1 050

Bien que l'étude de l'effet redresseur en fonction de la température ait déjà été faite de façon assez complète par Lange (30) sur les contacts Cu₂O/Cu obtenus à haute tempé-

TABLEAU XIII

T tem- péra- ture	Métal négatif		Métal positif		ϖ_1 100 mV	ϖ_1 400 mV	ϖ_2 en volt ⁻¹	σ en volt ⁻¹ ohm ⁻¹	ϖ_3 en ohm volt ⁻¹
	ε	P	ε	P					
+ 16°	50	980	52	1 100	1,3	6,0	0,80	$4 \cdot 10^{-4}$	800
	98	870	104	1 120					
	142	820	162	1 140					
	184	670	212	1 150					
	220	580	280	1 150	1,3	7,0	0,9	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1 600
	330	300	350	1 140					
	440	150	470	1 130					
+ 20°	53	1 720	54	1 830	1,3	7,0	0,9	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1 600
	104	1 510	112	1 950					
	153	1 290	171	2 070					
	225	1 040	230	2 120					
	300	840	290	2 170	1,3	8,25	1,1	$9 \cdot 10^{-5}$	7 600
	357	520	380	2 250					
	425	280	445	2 300					
- 25°	55	6 300	58	7 100	1,3	8,25	1,1	$9 \cdot 10^{-5}$	7 600
	125	5 100	130	7 800					
	175	4 150	180	8 300					
	245	3 000	260	8 900					
	290	2 500	300	9 200	1,3	9,0	1,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	54 000
	350	1 500	370	9 700					
	420	1 010	450	9 400					
- 54°	60	31 000	60	35 200	1,3	9,0	1,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	54 000
	120	27 000	125	35 900					
	180	22 000	175	36 300					
	240	14 600	260	36 500					
	300	10 500	320	36 100	=	9,0	1,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	54 000
	360	6 000	385	35 500					
	420	3 100	435	34 800					

rature, il m'a paru intéressant de reprendre ces mesures par la méthode indiquée au cours de ce travail. Lange, en effet, s'était borné à étudier les courbes tension-courant, dont il déduisit la variation avec la tension de la « résistance différentielle », c'est-à-dire de la quantité $\frac{dE}{dI}$. Cette méthode ne

donne pas la vraie valeur de la résistance qu'il est nécessaire de connaître pour tracer les caractéristiques $f(P, e)$ en fonction de la température. D'ailleurs, la détermination $\frac{dE}{dT}$ est délicate et ne donne que des valeurs très approximatives.

Le tableau XIII donne les valeurs de P en fonction de e pour un même élément, à différentes températures. Comme précédemment, les dernières colonnes donnent les valeurs du pouvoir redresseur, d'après les définitions données au chapitre IV.

On voit donc qu'en général le pouvoir redresseur croît quand la température s'abaisse.

Dans ce cas encore, on peut se demander si cette variation du pouvoir redresseur avec la température n'est pas due à la variation de la conductibilité de la masse du Cu_2O . Mais il est facile de constater qu'il n'en est rien : les caractéristiques $f(P, e)$ sont en effet absolument indépendantes de cette variable et sont entièrement définies par la résistance de contact, à l'encontre du photopotentiel.

En résumé :

1° Les anomalies présentées par le coefficient de température du photopotentiel ne sont qu'apparentes. Il est possible de définir un coefficient de température à résistance de contact constante qui ne dépende que de la température, et non de la cellule étudiée ; ce coefficient de température est positif.

2° Au contraire, pour une résistance de contact donnée, le pouvoir redresseur croît lorsque la température s'abaisse.

3° Enfin, il n'a pas été possible de mettre en évidence une relation entre la résistivité de la masse du Cu_2O , l'effet photo-électrique et l'effet redresseur.

VI

Effets de couche d'arrêt et effet Becquerel.

On sait que, lorsqu'on éclaire une électrode de cuivre recouverte d'oxyde cuivreux et plongée dans un électrolyte, le potentiel de cette électrode, mesuré par rapport à une électrode de référence quelconque, change de valeur.

Pour expliquer ce phénomène, qui porte le nom d'effet Becquerel, plusieurs théories ont été proposées. Pour certains auteurs (Winther (33), Athanasiu (34)), l'effet Becquerel serait dû à un mécanisme chimique, la substance photosensible étant décomposée par la lumière. Récemment, M. R. Audubert (35) a proposé une théorie électrochimique, dans laquelle l'eau joue un rôle essentiel. Celle-ci serait décomposée, sous l'influence de la lumière en O_2 et H_2 ou H^+ et OH^- . Suivant que l'électrode photosensible est en équilibre avec l'hydrogène ou avec l'oxygène, l'action de la lumière, déplaçant cet équilibre, entraîne la production d'un photopotential positif ou négatif.

Cette dernière théorie, outre qu'elle rend compte quantitativement de la plupart des faits expérimentaux, a l'avantage d'être générale, et d'expliquer l'existence de l'effet Becquerel sur les électrodes les plus diverses, comme, par exemple Cu/CuO , Ag/Ag_2S , Cd/CdS , Cu ou Pt /matière colorante. D'autre part, elle permet d'interpréter l'influence des électrolytes, dont la nature modifie considérablement le photopotential, allant même dans certains cas jusqu'à l'inverser.

Par ailleurs, Waibel (36) a signalé qu'une lame de Cu_2O grattée superficiellement, et ne présentant par conséquent

pas d'effet photoélectrique de couche d'arrêt, ne présente pas non plus d'effet Becquerel. (Nous verrons dans le paragraphe suivant l'interprétation de ce phénomène). En s'appuyant sur cette expérience unique, un grand nombre d'auteurs, parmi lesquels il faut citer Schottky (37), Duhme (38), Muller et Spector (39) ont cherché à rattacher l'effet Becquerel à l'effet photoélectrique de couche d'arrêt (face antérieure), bien qu'il soit de cette façon impossible d'expliquer pourquoi le photopotentiel présenté par les électrodes de Cu_2O s'annule dans les liquides organiques.

C'est dans le but de rechercher quels étaient les différents processus intervenant dans l'effet Becquerel que je me suis proposé de préciser l'importance relative de chacun d'eux.

Deux sortes de mesures permettent de distinguer, sur les éléments à l'oxyde cuivreux, les effets électroniques des effets électrochimiques.

1° *Les mesures de photopotentiel dans les liquides conducteurs autres que les électrolytes aqueux.* — L'expérience montre en effet (40) que, si l'on étudie des électrodes photosensibles plongées dans des liquides organiques soigneusement déshydratés et rendus conducteurs par dissolution d'un sel minéral (KI par exemple), celles-ci ne présentent aucun photopotentiel appréciable. Un élément à couche d'arrêt est au contraire insensible à la nature du liquide dans lequel il est plongé, tant que celui-ci n'attaque pas le Cu_2O , le rôle du liquide étant uniquement d'être conducteur.

2° *Les déterminations de sensibilité spectrale.* — Les cellules à couche d'arrêt au Cu_2O ont un maximum de sensibilité spectrale situé vers $4.700\text{--}4.800 \text{ \AA}$, si l'on tient compte de l'absorption de la pellicule métallique servant d'électrode (P. Auger et C. Lapique (41)). Au contraire, les éléments photovoltaïques à l'oxyde cuivreux présentent un maximum de sensibilité vers $3900 \text{ \AA}$ (R. Audubert et C. Stora (42)).

Les déterminations de sensibilité spectrale ont été faites au moyen d'un monochromateur double Jobin et Yvon. Celui-ci était éclairé par une lampe à incandescence (110 volts 300 watts), l'image du filament étant formée sur la fente d'entrée. Afin de disposer d'une énergie suffisante pour les mesures, le filament de la lampe était soumis à une tension de 170 volts. Comme, dans ces conditions, la lampe vieillit assez vite, il était nécessaire de mesurer, avant chaque détermination de spectre, l'énergie émise par la lampe pour chaque bande spectrale. Cette détermination était faite au moyen d'une pile thermoélectrique associée à un galvanomètre de Zernicke. D'autre part, la brillance du filament variant considérablement avec la tension appliquée, j'ai été conduit à utiliser un rhéostat permettant de maintenir celle-ci constante à 1/4 volt près.

L'ensemble des deux méthodes de mesure qui viennent d'être indiquées permet donc de discerner les effets de couche d'arrêt des effets photovoltaïques, puisque les caractéristiques de chacun d'eux sont entièrement différentes.

I. Etude des lames de Cu_2O pur. — J'ai d'abord étudié des électrodes entièrement constituées par des lames de Cu_2O pur; il est en effet logique de penser que l'absence de support de cuivre élimine une partie des effets dont l'électrode est le siège.

A) *Lame grattée superficiellement afin d'éliminer les effets de couche d'arrêt.*

Lorsqu'on plonge une telle lame dans un électrolyte, on constate, ainsi que Waibel l'a montré, que *son photopotentiel est toujours nul*, tout au moins initialement. Dans les électrolytes réducteurs (iodure de potassium, formiate de soude), le photopotentiel apparaît peu à peu après l'immersion (fig. 14) et demeure toujours faible. Il est vraisemblable que ces électrolytes réduisent superficiellement le Cu_2O

et créent une « couche d'arrêt », dans le sens que nous avons attribué à ce terme au chapitre précédent.

B) *Lame traitée superficiellement, afin de faire apparaître les effets d'arrêt.*

a) Dans les électrolytes aqueux, non susceptibles d'attaquer l'oxyde cuivreux, tels que SO_4K_2 , l'électrode présente

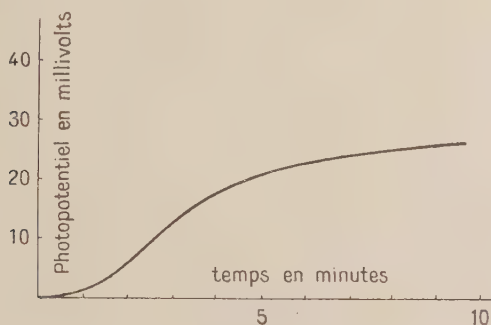


Fig. 14.

un photopotentiel positif très élevé, ainsi que le montre le tableau suivant (les photopotentiels correspondent à l'éclairement d'une lampe de 1 000 watts à 50 cm., dont la lumière est filtrée par une cuve à eau).

Nos des lames . . .	1	2	3	4
Photopotentiel . . .	+ 96 mV	+ 134 mV	+ 80 mV	+ 80 mV

b) Ces mêmes lames sont séchées sur papier Joseph, puis maintenues sous vide (5/100 mm.) pendant 24 heures à la température ambiante. Elles sont ensuite plongées dans une solution d'iodure de potassium dans l'acétate d'amyle. Le KI et l'acétate d'amyle ont été auparavant soigneusement déshydratés et conservés à l'abri de l'humidité. Le tableau suivant

donne les valeurs du photopotential de ces lames, mesurées comme précédemment :

N ^{os} des lames . . .	1	2	3	4
Photopotential . . .	+ 90 mV	+ 140 mV	+ 80 mV	+ 84 mV

Le photopotential présenté par ces lames de Cu_2O ne dépend donc pas de la présence d'eau.

c) L'étude du spectre de sensibilité d'une telle lame fait

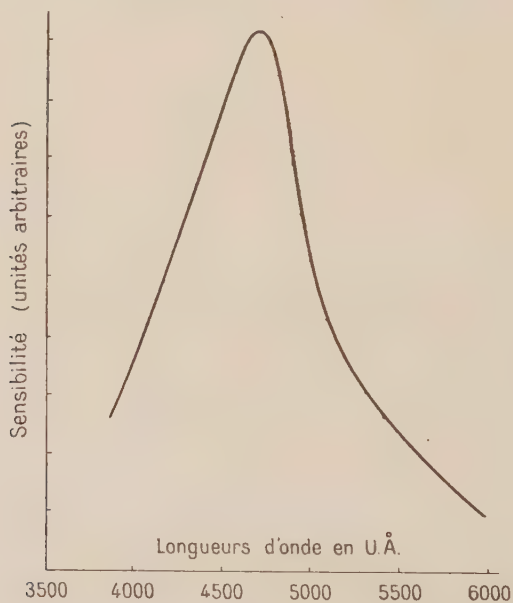


Fig. 15.

apparaître un maximum aux environs de 4 700-4 800 Å, lorsque l'électrode est plongée dans une solution de SO_4K_2 (fig. 15).

Il ne m'a pas été possible d'effectuer la même mesure lorsque la lame était plongée dans un liquide organique rendu conducteur par dissolution de KI, car la résistance de celui-ci est beaucoup trop grande pour qu'on obtienne, sous l'influence de la lumière issue du monochromateur, une déviation sensible du galvanomètre.

Aussi ai-je eu recours à un autre moyen consistant à mesurer le photopotential présenté par ces lames lorsqu'on les éclaire par des lumières grossièrement monochromatiques obtenues par des filtres colorés placés sur le trajet du faisceau lumineux.

En comparant les photopotentiels obtenus, pour une même bande spectrale, sur des éléments plongés successivement dans une solution de SO_4K_2 et dans une solution de KI dans l'acétate d'amyle, on constate que la sensibilité relative est la même dans les deux cas, comme, le montre le tableau suivant :

Nature de l'écran	Bande transmise	$\text{SO}_4\text{K}_2, \frac{M}{100}$	Acétate d'amyle + KI
Ecran rouge . . .	$> 6\ 200 \text{ Å}$	+ 40	+ 37
Ecran vert. . .	$5\ 000 \text{ Å} \text{ à } 5\ 500 \text{ Å}$	+ 70	+ 65
Ecran bleu . . .	$4\ 300 \text{ Å} \text{ à } 5\ 000 \text{ Å}$	+ 98	+ 91
Ecran violet . . .	$< 4\ 200 \text{ Å}$	+ 61	+ 56

La répartition est donc la même, ce qui indique que le spectre est identique dans SO_4K_2 et dans le liquide organique.

En résumé, dans aucun cas, il n'apparaît de photopotential de nature photovoltaïque, caractérisé par une disparition en l'absence d'eau et un maximum de sensibilité spectrale vers $3\ 900 \text{ Å}$.

II. Etude des lames de cuivre recouvertes d'une pellicule de Cu_2O par oxydation thermique. — A) *La surface de l'oxyde est grattée superficiellement.* — a) Le photopotential d'une telle lame est, comme dans le cas précédent, initialement nul. Mais, quel que soit le liquide dans lequel elle est plongée, il apparaît progressivement un photopotential positif, qui atteint sa valeur limite au bout de quelques heures.

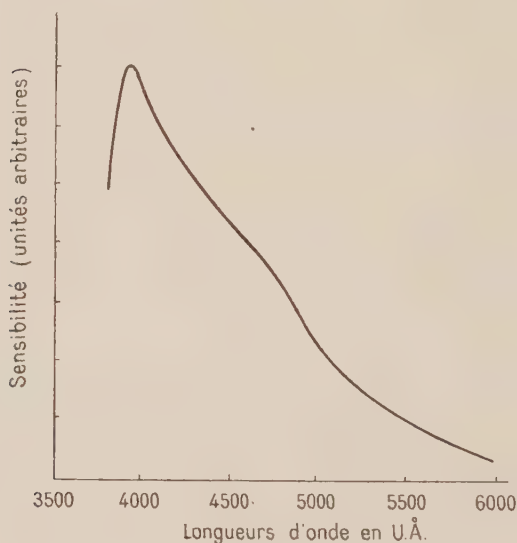


Fig. 16.

Si l'on plonge alors cette lame après l'avoir desséchée sous vide, dans une solution organique de KI, on constate que son photopotential est toujours nul, aux erreurs de mesure près, ainsi que l'a montré M. R. Audubert.

b) D'autre part, l'étude de son spectre de sensibilité, dans une solution de SO_4H_2 , M/100 fait apparaître un maximum *unique* aux environs de $3.900 \text{ \AA}$ (fig. 16).

On se trouve donc, dans ce cas, en présence de l'effet photovoltaïque, à l'exclusion de tout autre phénomène parasite.

Ce phénomène rentre entièrement dans le cas de la théorie de la photolyse de l'eau, donnée par M. R. Audubert.

B) *La surface de l'oxyde est traitée par un acide dilué, pour faire apparaître les effets d'arrêt.* — a) Etude dans les liquides anhydres et dans les électrolytes aqueux.

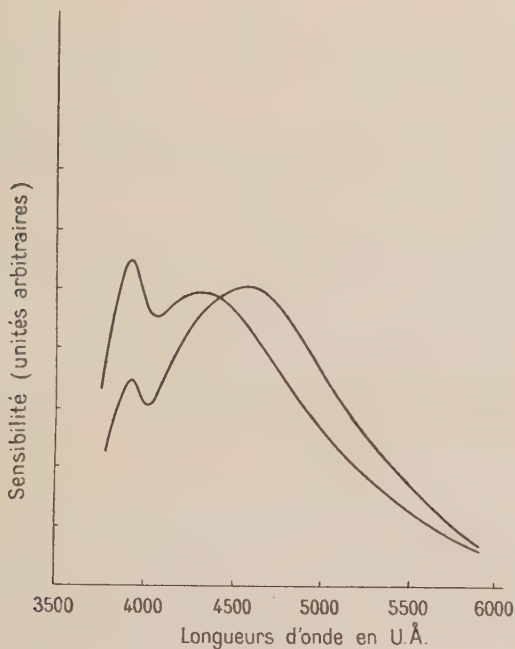


Fig. 17.

Le photopotential présenté par ces lames et mesuré dans une solution de SO_4K_2 , M/100 est toujours positif.

Si, après avoir pris les précautions habituelles de dessiccation, on plonge ces électrodes dans l'acétate d'amyde anhydre rendu conducteur par dissolution de KI, on constate toujours que leur photopotential n'est pas nul, mais seulement plus petit que dans les électrolytes aqueux.

N ^{os} de lames	Photopotentiels en millivolts	
	SO ₄ K ₂ M/100	Acétate d'amyle + KI
1	+ 70	+ 8
2	+ 130	+ 44
3	+ 50	+ 12
4	+ 75	+ 11

Le comportement de ces lames est donc essentiellement différent de celui des lames rentrant dans les cas précédents.

b) Etude du spectre de sensibilité.

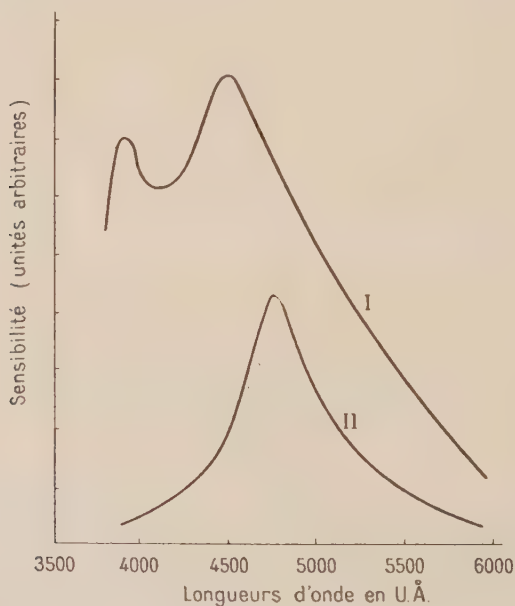


Fig. 18.

Dans SO₄K₂, le spectre de ces lames présente deux maxima successifs, situés, l'un vers 3 900 Å, l'autre entre 4 100 et 4 600 Å suivant la lame étudiée (fig. 17).

Il est donc vraisemblable qu'on a affaire, dans ce dernier cas, à la superposition de l'effet photovoltaïque et de l'effet de couche d'arrêt.

Afin de vérifier ce dernier point, j'ai cherché à éliminer l'un des deux effets. Comme il n'est pas possible, pour les

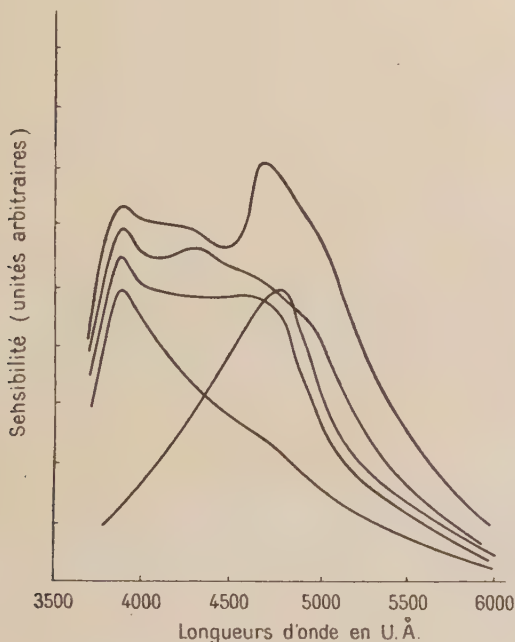


Fig. 19.

raisons déjà citées, d'étudier le spectre de sensibilité dans les liquides organiques, j'ai utilisé le fait que l'effet photovoltaïque diminue considérablement en présence d'ions Cu^{++} en solution. M. R. Audubert a montré, conformément à la théorie, qu'en plongeant une électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ dans une solution de SO_4Cu , 0,5 M, le photopotentiel tombe à 30/o de sa valeur dans une solution de SO_4K_2 M/100.

Le spectre de sensibilité étudié dans ces conditions (SO_4Cu ,

0,5 M) est indiqué sur la fig. 18. On voit que le maximum situé à $3\,900\text{ \AA}$ (courbe I) a complètement disparu (courbe II), et que le second maximum, situé entre $4\,100$ et $4\,600\text{ \AA}$ (courbe I), s'est déplacé et se trouve maintenant placé à $4\,800\text{ \AA}$ environ (courbe II).

D'autre part, on peut retrouver, à partir des courbes de sensibilité spectrale de l'effet photovoltaïque (maximum $3\,900\text{ \AA}$) et de l'effet de courbe d'arrêt (maximum $4\,700$ – $4\,800\text{ \AA}$), l'allure des courbes présentant les deux maximum à $3\,900$ et $4\,100$ – $4\,600\text{ \AA}$. Il suffit d'ajouter, dans des proportions variables pour chaque longueur d'onde, l'un et l'autre de ces deux effets (fig. 19).

En résumé, l'effet photovoltaïque et l'effet électronique peuvent coexister sur les électrodes $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ si l'on prend soin de créer, à la surface de l'oxyde, une couche d'arrêt, mais en général, il n'apparaît que l'effet photoélectrochimique.

D'autre part, l'examen du spectre de sensibilité montre que ces deux effets sont additifs.

III. Etude des lames de cuivre recouvertes de Cu_2O par voie électrolytique. — Lorsque l'on électrolyse une solution de SO_4Cu portée aux environs de 100° avec deux électrodes de cuivre, on constate que l'anode se recouvre d'une pellicule de Cu_2O .

L'examen microscopique montre que ce Cu_2O est formé de petits cristaux juxtaposés, dont les dimensions dépendent de la durée de l'électrolyse et de la densité de courant. Elles sont comprises entre 1 et $15\text{ }\mu$. Il n'est pas possible d'obtenir de cette manière des dépôts plus épais, car ils perdent alors toute solidité. Des dépôts plus minces ne sont pas homogènes et ne recouvrent pas entièrement la surface de la lame de cuivre.

Le Cu_2O obtenu par voie électrolytique présente, ainsi qu'Athanasia (43) l'a signalé, un photopotential *négatif* considérable, qui peut, dans certaines conditions, être 3 ou

4 fois plus élevé que celui que présente le Cu_2O obtenu par oxydation thermique.

a) *Influence de l'eau sur le photopotential.* — L'expérience montre que le photopotential ne varie pas de façon appréciable, que la lame soit plongée dans l'eau ou dans une solution organique anhydre.

Nature du liquide	Photopotential en mV		
	lame n° 1	lame n° 2	lame n° 3
$\text{SO}_4\text{K}_2 \frac{\text{M}}{100}$	— 220	— 155	— 120
Acétate d'amyle + KI . .	— 240	— 120	— 122
Oxyde de butyle + KI . .	— 215	— 135	— 120

Comme il se pourrait que ces électrodes, obtenues par voie aqueuse, retiennent de l'eau, j'ai pris un soin particulier pour dessécher ces lames avant de les étudier en présence de liquides organiques anhydres. Le tableau suivant montre la constance du photopotential au cours des essais de dessiccation.

Traitement préalable	Milieu dans lequel le photopotential est mesuré	Photopotential
Immédiatement après formation	$\text{SO}_4\text{K}_2 \frac{\text{M}}{100}$	— 135 mV
— — — — —	Acétate d'amyle + KI	— 140 —
Après passage sous vide :		
5 m. à 100°	—	— 164 —
5 m. à 300°	—	— 134 —
1 h. à 300°	—	— 140 —
5 h. à 300°	—	— 138 —

On ne peut donc en aucune manière admettre que ce soit l'eau adsorbée par la lame qui soit responsable des effets en milieu anhydre.

b) *Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur la grandeur du photopotential.* — Dans tous les cas, on constate que l'effet est d'autant plus grand que l'épaisseur de la couche d'oxyde est plus faible.

Le tableau suivant résume les valeurs moyennes des photopotentiels obtenues pour des épaisseurs différentes (ces épaisseurs sont mesurées au microscope).

Epaisseur (en microns)	Photopotential
1	— 200 mV
2,5	— 100 —
4	— 80 —
6	— 40 —
8	— 20 —
12	— 4 —

c) *Etude du spectre de sensibilité.* — La sensibilité spectrale est représentée sur la figure 20. Son maximum est toujours situé entre 4 700 et 4 800 Å quel que soit l'échantillon étudié, et en particulier, quelle que soit son épaisseur.

Ce résultat n'est d'ailleurs pas en accord avec ceux de M. Athanasiu (44). D'après cet auteur, le maximum de sensibilité est situé, suivant les électrodes étudiées, entre 4 800 et 5 600 Å. Il est possible que cette divergence provienne du mode de fabrication de l'élément, ceux de M. Athanasiu ayant été obtenus à partir de l'électrolyse du chlorure de sodium et pouvant, par suite, contenir Cu_2Cl_2 et CuCl_2 .

L'effet présenté par les éléments au Cu_2O électrolytique présente donc tous les caractères d'un effet électronique. Seul, son signe est différent de celui des effets de couche d'arrêt. Tout se passe en effet comme si les électrons, au lieu

d'aller vers le liquide, se dirigeaient vers l'électrode métallique à travers la masse du Cu_2O .

Il ne peut s'agir d'un effet électronique de face postérieure, car le maximum de sensibilité spectrale devait se déplacer vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur du



Fig. 20.

Cu_2O augmente, du fait de l'absorption considérable de cette substance entre 4000 et 5500 Å. Or, comme je viens de l'indiquer, ce déplacement ne se produit pas, même lorsque l'épaisseur de la couche de Cu_2O varie de 1 à 12 μ (une épaisseur de 10 μ est suffisante pour absorber à peu près totalement la lumière aux environs de 4800 Å).

On pourrait rattacher cet effet au phénomène découvert par Dember, dans lequel les électrons, diffusant à travers la

masse du semi-conducteur, abandonnent la surface de l'oxyde qui se trouve ainsi chargée positivement.

En résumé, en ce qui concerne l'effet Becquerel sur les lames de Cu_2O , on peut dire que l'effet électronique n'apparaît de manière sensible que si l'on prend soin de créer à la surface de l'oxyde une couche d'arrêt. Dans tous les autres cas, l'effet photoélectrochimique est prépondérant. Quant aux lames de cuivre recouvertes de Cu_2O par électrolyse, elles présentent des effets électroniques qui paraissent se rattacher à l'effet Dember.

VI

Interprétations théoriques actuelles des effets de couche d'arrêt.

Ainsi que je l'ai déjà signalé au premier chapitre, l'interprétation théorique de l'effet redresseur et de l'effet photoélectrique de contact, dont il vient d'être question, présente de grandes difficultés. Toutes les théories proposées reposent sur cette hypothèse commune que l'existence de ces effets doit être rattachée à la nature de la couche limite séparant le métal du semi-conducteur. Mais, alors que certains auteurs (Van Geel (45), Wagner (46), Wilson (47), Frenkel et Joffé (12)) considèrent que cette couche est constituée, soit par un espace vide, soit par une pellicule isolante, d'autres (Teichmann (25)) supposent qu'elle se compose d'un nombre fini de contacts localisés en certains points privilégiés du réseau cristallin.

I. La théorie de Joffé ⁽¹⁾ — La première de ces deux hypothèses a été tout particulièrement développée par Frenkel et Joffé, qui ont donné une théorie complète des deux effets, reposant sur les principes suivants :

a) Il existe, entre le métal et le semi conducteur, un vide ou une couche isolante, de très faible épaisseur.

b) Ce vide ou cette couche ont pour but de maintenir, aux extrémités du contact, une différence de potentiel qui est

(1) La théorie de Wilson, publiée peu de temps après celle de Joffé, conduit à des conclusions analogues, mais ne permet pas d'interpréter l'effet photoélectrique.

indispensable pour l'apparition de l'effet redresseur et de l'effet photoélectrique.

A. — Les auteurs ont étudié plus spécialement le cas d'une couche de passage constituée par un espace vide d'une épaisseur maxima de 20 Å. En admettant, d'une part, que le coefficient de transmission d'une telle couche n'est pratiquement pas affecté par la d. d. p. appliquée, et, d'autre part, que le nombre d'électrons libres dans le semi-conducteur est assez faible pour que la répartition de Fermi se confonde pratiquement avec celle de Maxwell, il est possible de calculer le courant traversant la couche d'arrêt lorsqu'on soumet celle-ci à une d. d. p. V_1 .

a) *Effet redresseur*. — Le courant allant du métal au semi-conducteur a pour valeur :

$$J = J_0 \left(e^{\frac{|V_1|}{KT}} - 1 \right) e^{\beta |V_1|} \quad (1)$$

et le courant de sens inverse :

$$J = J_0 \left(1 - e^{-\frac{|V_1|}{KT}} \right) e^{\beta |V_1|} \quad (2)$$

où J_0 est un courant de saturation donné par la relation :

$$J_0 = A \sqrt{T} e^{-\frac{\epsilon_a}{KT}} \quad (3)$$

(A est une constante proportionnelle au nombre N_a des électrons libres à très haute température, et au coefficient de transmission de la couche d'arrêt; ϵ_a est le travail d'arrachement électronique dans le Cu_2O), et où β est une constante voisine de $\frac{3}{2}$ dans les conditions habituelles si $|V_1|$ est exprimé en volts. Le facteur $e^{\beta |V_1|}$ peut être confondu avec 1 tant que V_1 n'excède pas 0,1 volt.

Le pouvoir redresseur ϖ , défini par le rapport des deux

courants traversant la couche de contact pour des tensions opposées $\pm V_1$ est donc exprimé par :

$$\varpi = \frac{e^{\frac{V_1}{KT}} - 1}{1 - e^{-\frac{V_1}{KT}}} \quad (4)$$

b) *Effet photoélectrique.* — L'effet photoélectrique de couche d'arrêt a son origine dans l'effet photoélectrique interne, c'est-à-dire dans la libération, sous l'influence de la lumière, d'électrons liés dans l'intérieur du semi-conducteur. Mais ces photoélectrons ne pourront, en général, participer à l'effet extérieur que s'ils ont un libre parcours moyen assez grand (sans cela, en effet, seuls les électrons libérés au voisinage de la couche d'arrêt pourraient atteindre et traverser celle-ci et le rendement quantique de l'effet serait très petit). Joffé suppose que le libre parcours moyen des photoélectrons est proportionnel à une puissance élevée de leur énergie cinétique, ou, ce qui revient au même, de la fréquence de la lumière excitatrice. Le seuil de l'effet intérieur et celui de l'effet extérieur seraient les mêmes, mais le second ne commencerait à devenir appréciable que pour des fréquences suffisamment élevées. Dans ces conditions, il apparaît, lors de l'éclairement, un courant J_c allant du semi-conducteur au métal, et rigoureusement proportionnel à l'intensité lumineuse.

En circuit ouvert, le photopotential ε prendra une valeur telle que le courant photoélectrique J_c soit compensé par le courant inverse allant du métal au semi-conducteur sous l'influence de la tension ε , qui remplace V_1 dans l'équation (1); ε étant de l'ordre de quelques dizaines de millivolts au maximum, on peut négliger le facteur $e^{\beta|\varepsilon|}$. Par suite,

$$\varepsilon = -KT \operatorname{Log} \left(1 - \frac{J_c}{J_0} \right) \quad (5)$$

ou, d'une façon approchée, pour les faibles valeurs de ε :

$$\varepsilon = KT \frac{J_c}{J_0} . \quad (5 \text{ bis})$$

D'autre part, J_c est proportionnel à l'intensité lumineuse $\mathfrak{J}$
 $J_c = B\mathfrak{J}$. Par suite, la relation entre ε et $\mathfrak{J}$ sera donnée par :

$$\varepsilon = -KT \operatorname{Log} \left(1 - \frac{\mathfrak{J}}{J_0} \right) . \quad (6)$$

Enfin, J_0 est fonction de la température (équation 3).

On aura donc, entre ε et la température T , la relation :

$$\varepsilon = -KT \operatorname{Log} \left(1 - \frac{\mathfrak{J}}{A \sqrt{T} e^{-\frac{\varepsilon_a}{KT}}} \right) \quad (7)$$

ou, d'après (5 bis), pour les faibles valeurs de ε

$$\varepsilon = C \sqrt{T} e^{\frac{\varepsilon_a}{KT}} \mathfrak{J} \quad (7 \text{ bis}),$$

C étant une constante.

La résistance de contact P est donnée par le rapport

$$P = \frac{\varepsilon}{J_c} = \frac{KT}{J_0} = \frac{K}{A} \sqrt{T} e^{\frac{\varepsilon_a}{KT}} .$$

B. — Dans le même travail, Frenkel et Joffé signalent qu'il est possible que la lacune soit constituée, non par un vide de 10 à 20 Å, mais par une pellicule isolante ou faiblement conductrice, dont l'épaisseur pourrait atteindre 10^{-8} cm. On doit alors remplacer le coefficient de transmis-

sion par le facteur $e^{-\frac{\delta}{l}}$ (δ , épaisseur de la couche, l , libre parcours moyen électronique à l'intérieur de celle-ci) qui représente la fraction du nombre d'électrons pouvant traverser une telle couche sans subir de collision. Le développement des calculs conduit à des relations analogues aux précédentes. En particulier, le pouvoir redresseur s'exprime

exactement de la même façon et les équations relatives à l'effet photoélectrique ne sont pas modifiées.

II. Théorie de Teichmann. — La théorie de la couche d'arrêt, sous quelque forme qu'on la considère, ne tient aucun compte d'un fait expérimental important, pourtant signalé dans les premiers travaux de Schottky : on n'obtient *jamais* d'élément photoélectrique ou redresseur au Cu_2O si la sur-



Fig. 21.

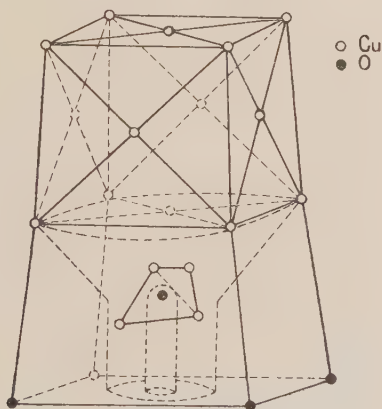


Fig. 22.

face de celui-ci n'est, au voisinage du métal, d'aspect cristallin.

Ce résultat a paru, en revanche, essentiel à Teichmann (25) qui s'en est servi pour établir un modèle de contact métal/ Cu_2O ou métal/Se, particulièrement représentatif. Cet auteur a cherché à créer, en s'inspirant de la théorie cinétique, un modèle de soupape à gaz qui permette d'interpréter l'effet redresseur de contact, par assimilation du gaz réel et du gaz électronique. Il a imaginé un réseau « d'entonnoirs », disposés comme l'indique la figure 21, séparant deux gaz maintenus à des pressions différentes (qui correspondent respectivement aux concentrations électroniques dans le

métal et dans le semi-conducteur). On voit immédiatement que, si les dimensions des entonnoirs sont de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen moléculaire, une surpression en 1 déterminera un courant gazeux de 1 vers 2 plus grand que celui qui se produirait de 2 en 1 si la surpression avait lieu en 2. Un tel système se comporte donc comme une soupape ou un redresseur à gaz.

Or, cet entonnoir est réalisé dans le réseau cristallin d'un semi-conducteur en contact avec un métal, sous forme d'un « entonnoir de champ » (fig. 22). En d'autres termes, les lignes de force du champ intérieur dans le réseau mixte des cristaux Cu et Cu_2O (par exemple) affectent la forme d'un entonnoir dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-7} cm, c'est-à-dire du libre parcours moyen électronique. On peut donc imaginer, par analogie avec la soupape à gaz, qu'un tel entonnoir joue le rôle d'un redresseur électrique.

Quant à l'effet photoélectrique, il ne reçoit pas, dans la théorie de Teichmann, d'interprétation particulière. Cet auteur le considère comme analogue à l'effet Dember.

Teichmann a d'ailleurs limité sa théorie à un développement qualitatif et il n'est pas possible d'en vérifier les conséquences.

III. Existence d'une couche limite et nature possible de celle-ci. — Ni la théorie de Joffé, sous sa forme première, ni la théorie de Teichmann n'ont encore donné lieu, à l'heure actuelle, à des vérifications effectives. Cela tient vraisemblablement à ce que l'existence d'une couche de 10^{-7} cm., qu'elle soit continue ou lacunaire, ne peut être que difficilement soumise à un contrôle expérimental. Il faut d'ailleurs remarquer que ces conceptions n'ont pratiquement pas été prises en considération, l'hypothèse d'une pellicule isolante séparant le métal du semi-conducteur étant depuis longtemps généralement admise, à la suite de nombreuses expériences qui en suggéraient l'existence.

1° Les mesures de Schottky (8) ont montré qu'un redresseur $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ se comporte comme un condensateur shunté par une résistance élevée. Il semble donc naturel d'admettre qu'il existe, entre le métal et le semi-conducteur, une pellicule de faible conductivité jouant le rôle de diélectrique.

2° Les mêmes mesures, et d'autres qui ont été antérieurement décrites, mettent en évidence l'existence d'une résistance de contact. Là encore, on peut imaginer que cette résistance est celle de la couche semi-isolante dont il est question.

3° Lorsque la température varie, cette résistance de contact varie aussi et se comporte comme un semi-conducteur,

c'est-à-dire qu'elle obéit à la loi $R = R_0 e^{\frac{\varepsilon_a}{KT}}$.

Toutes ces raisons font penser qu'il existe effectivement entre le Cu_2O et le métal une pellicule de faible conductivité.

Rother et Bomke (49), ainsi que Pélabon (50), ont formulé l'hypothèse que cette pellicule était constituée par du Cu_2O plus pur que toute la masse du semi-conducteur. Cette hypothèse est particulièrement vraisemblable dans le cas des redresseurs $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ qui sont formés à haute température et dans lesquels, par conséquent, on peut supposer qu'au voisinage du cuivre le Cu_2O ne contient pas d'excès d'oxygène, par suite de la diffusion du cuivre dans le Cu_2O .

De même, pour les cellules ou les redresseurs obtenus en déposant électrolytiquement du cuivre sur le Cu_2O , la couche de passage $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$ est très probablement constituée par du Cu_2O pur, puisqu'au moment où le dépôt de cuivre apparaît, on constate à la surface de l'oxyde cuivreux un dégagement abondant d'hydrogène qui doit détruire l'excès d'oxygène éventuellement dissous dans le Cu_2O .

Enfin, les éléments obtenus par métallisation sur Cu_2O ne présentent d'effets d'arrêt que s'ils ont été préalablement traités par un agent chimique convenable qui peut être, soit un acide, soit un réducteur tel que ClNH_4 . On peut imaginer

que le rôle de ces réactifs est d'éliminer l'excès d'oxygène ou d'oxyde cuivrique contenu dans le Cu_2O , car ils attaquent plus rapidement CuO que Cu_2O . Il faut d'ailleurs ajouter que Waibel et Schottky (51) ont signalé que l'effet photoélectrique et l'effet redresseur sont, dans ce cas, considérablement favorisés par la pulvérisation cathodique dans l'hydrogène raréfié ou par bombardement électronique.

Cet ensemble de faits se trouve donc en accord avec l'hypothèse de l'existence d'une pellicule faiblement conductrice constituée par du Cu_2O plus pur que le Cu_2O constituant la masse de l'élément. Mais il n'est nullement en contradiction avec la théorie de Teichmann. Les mesures de capacité et de résistance peuvent en effet s'interpréter en admettant que le contact entre le métal et la masse du semi-conducteur est localisé en certains points privilégiés du réseau cristallin.

Quoi qu'il en soit, l'hypothèse d'une pellicule continue de Cu_2O relativement pur séparant le métal du semi-conducteur est actuellement à peu près universellement admise.

IV. Épaisseur de la couche limite envisagée sous la forme d'une pellicule isolante. — Comme l'on connaît la constante diélectrique du Cu_2O , il est possible, d'après les mesures de capacité de Schottky (8), de déterminer l'épaisseur de la couche limite. On obtient ainsi, suivant les éléments étudiés, des épaisseurs comprises entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-6}$ cm.

D'autre part, Waibel et Schottky (51) ont soumis la surface d'éléments au Cu_2O à l'attaque de NH_4OH qui dissout cette substance et, d'après eux, ferait disparaître progressivement l'effet photoélectrique et l'effet redresseur. En dosant le cuivre ainsi dissous par analyse spectrale, ces auteurs ont pu calculer que l'épaisseur optima de la pellicule est d'environ $5 \cdot 10^{-6}$ cm. Mais j'ai moi-même repris cette expérience : elle ne m'a donné aucun résultat, le traitement par NH_4OH

n'ayant en rien modifié les propriétés photoélectriques et rectifiantes du contact ⁽¹⁾.

Il faut cependant remarquer que toutes les mesures de ce genre ont été effectuées sur des cellules de type commercial, dont la résistance interne est toujours très faible (de l'ordre d'un millier d'ohms environ). La résistivité du Cu_2O constituant la couche limite serait donc, dans ce cas, de l'ordre de $2 \cdot 10^8 \omega/\text{cm} \cdot \text{cm}^2$ ce qui correspond à du Cu_2O assez pur.

En examinant le cas d'éléments pour lesquels la résistance de contact est de $10^7 \omega/\text{cm}^2$ (voir tableau IV), on constate qu'on ne peut attribuer à la couche de contact une épaisseur de l'ordre de 10^{-5} cm. qu'à la condition d'admettre une résistivité de $10^{12} \omega/\text{cm} \cdot \text{cm}^2$. Or, cette valeur est environ 100 fois plus élevée que celles que l'on sait réaliser artificiellement (les cristaux de cuprite naturels ont une résistivité de $10^{12} \omega/\text{cm} \cdot \text{cm}^2$ alors que le Cu_2O obtenu par oxydation du cuivre ne dépasse pas $10^{10} \omega/\text{cm} \cdot \text{cm}^2$). On est donc conduit à penser, ou bien qu'on se trouve en présence d'une méthode qui permet d'atteindre une telle résistivité, ou bien que l'épaisseur de la couche limite est 100 fois au moins plus grande que 10^{-5} cm., c'est-à-dire de 10 μ .

La première de ces deux explications me semble tout à fait invraisemblable, car :

a) J'ai obtenu de tels éléments sans aucune précaution spéciale, en traitant une lame de Cu_2O (maintenue préalablement à 1.050° pendant 24 heures dans une boîte de cuivre rouge) par l'acide azotique dilué, la pellicule d'or étant formée par pulvérisation cathodique dans l'air. Si cette pulvérisation avait eu lieu en atmosphère d'hydrogène, ou bien si la lame avait été exposée aux rayons cathodiques, il y a tout lieu de penser (d'après les expériences de Waibel et

⁽¹⁾ Etant données les réserves faites par les auteurs eux-mêmes (F. WAIBEL et W. SCHOTTKY, *Naturwiss*, 20, p. 297, 1932), il y a tout lieu de penser que le résultat négatif que j'ai obtenu est seul valable.

Schottky) que la résistance de contact eût été beaucoup plus élevée, ce qui conduirait à une résistivité du Cu_2O plus grande encore.

b) En admettant qu'il existe entre le Cu_2O massif et le métal une pellicule de Cu_2O rigoureusement pure et épaisse de 10^{-5} cm. seulement, on peut s'étonner que celle-ci demeure aussi résistante pendant quelque temps. En effet, la couche métallique est extrêmement mince, et par suite, très perméable à l'air. L'oxygène est également présent dans la masse du Cu_2O (dont la résistivité est de l'ordre de $5 \cdot 10^6 \text{ } \omega/\text{cm}^2$). Il est donc évident qu'au cours du temps cet oxygène qui entoure la pellicule hypothétique de 10^{-5} cm. diffusera à travers celle-ci, ce qui aura pour effet d'en augmenter considérablement la conductibilité. Or, la résistance de contact ne varie guère, au cours de deux mois, que dans le rapport de 5 à 1 (de $10,5 \cdot 10^6 \text{ } \omega/\text{cm}^2$ à $2 \cdot 10^6 \text{ } \omega/\text{cm}^2$), ce qui représente une variation beaucoup plus faible que celle qu'on aurait pu attendre. La conductibilité du Cu_2O varie en effet très rapidement avec la teneur en oxygène; et, d'autre part, la résistivité de la masse de l'élément étant de $5 \cdot 10^6 \text{ } \omega/\text{cm}^2$, une pellicule de 10^{-5} cm. de même constitution n'aurait qu'une résistance de $50 \text{ } \omega/\text{cm}^2$.

En résumé, si l'on admet que pour les éléments de faible résistance intérieure l'épaisseur de la couche limite est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} cm., elle peut atteindre dans certaines conditions des épaisseurs beaucoup plus considérables, de l'ordre de 10^{-3} cm. au moins.

V. Désaccord entre la théorie de Joffé et l'expérience. — Dans ces conditions, il est bien évident que la théorie de Joffé, établie pour des épaisseurs de couche d'arrêt de 10^{-6} à 10^{-5} cm., ne pourra s'appliquer qu'aux éléments très peu résistants. On constate, en fait, que, même dans ce cas particulier, il y a un désaccord complet entre les relations prévues théoriquement et les résultats expérimentaux.

Le tableau suivant donne, pour quelques tensions V_1 , les valeurs du pouvoir redresseur, calculé d'après la formule (4), et mesuré expérimentalement. Les valeurs de ϖ correspondent à la température ordinaire, pour laquelle $KT = 0,025$ électron-volt.

TABLEAU XIV

V_1 en millivolts	ϖ_{V_1} calculé	ϖ_{V_1} expérimental
10	1,5	1,02
25	2,7	1,04
50	7,4	1,10
250	22 300	2,20
400	10 000 000	7,30

La théorie ne s'accorde pas mieux avec les résultats expérimentaux obtenus sur l'effet photoélectrique. En particulier, le courant de court-circuit, égal à $\frac{\varepsilon}{P}$ (ε photopotentiel,

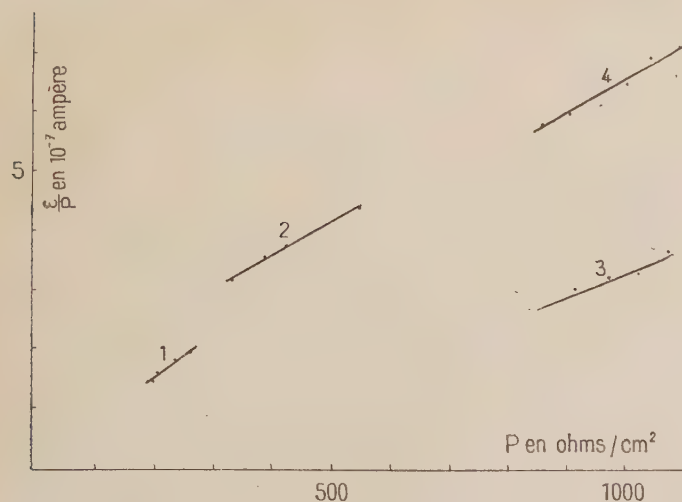


Fig. 23.

P résistance de contact), devrait être indépendant de P , car, d'après Joffé, ε est proportionnel à P . Si l'on trace la courbe $f\left(\frac{\varepsilon}{P}, P\right)$, on constate que celle-ci ne correspond en aucune façon à une droite parallèle à l'axe des abscisses, même en limitant la courbe aux faibles valeurs de P , qui correspondent aux faibles épaisseurs (10^{-6} à 10^{-5}) cm. de la couche de contact (fig. 23).

VI. Rôle d'une couche limite. — Le désaccord complet entre la théorie de la couche d'arrêt et l'expérience peut provenir de deux causes :

- a) ou bien la théorie ne s'applique pas ;
- b) ou bien la pellicule de Cu_2O qui constitue la couche limite ne joue pas le rôle d'une couche d'arrêt.

L'étude de l'effet photoélectrique et de l'effet redresseur de contact permet de choisir entre ces deux hypothèses.

On sait en effet que, pour des longueurs d'onde comprises entre 5.800 et 4.500 Å, l'absorption optique de Cu_2O est si considérable qu'après un trajet de quelques microns dans le semi-conducteur la lumière est presque complètement absorbée. Or, on a vu, dans un paragraphe précédent de ce chapitre, que l'épaisseur de la couche limite peut, dans certaines conditions, atteindre une dizaine de microns. Dans ces conditions, si cette couche limite se comportait comme une couche d'arrêt, la sensibilité des cellules devrait être très faible, puisque seule une infime partie de la lumière atteint la masse du semi-conducteur. Or, au contraire, le photopotentiel croît constamment à mesure que la résistance de contact, et par suite, l'épaisseur de la couche limite, augmentent.

Par ailleurs, Jousé⁽¹⁵⁾ a essayé de constituer des cellules au Cu_2O au moyen d'une couche d'arrêt artificielle, en recouvrant des plaques d'oxyde cuivreux de films minces de substance isolante (SiO_2 , B_2O_3 , ClNa , S, Ti_2S , verre, bakélite).

Dans ses essais, l'épaisseur de ces films a varié entre 10^{-6} et 5.10^{-4} cm., et leur résistance entre 10 000 ohms et 2 mégohms. L'auteur n'a pu observer d'effet photoélectrique appréciable que dans le cas où le film isolant est lui-même photoélectrique (Tl_2S). Mais, dans ce cas, la courbe de sensibilité spectrale correspondait, non à celle du Cu_2O , mais à celle du Tl_2S , et les propriétés photoélectriques demeuraient identiques et l'on remplaçait le Cu_2O massif par un autre semi-conducteur (Liandrat ⁽⁵²⁾). Cette expérience permet de conclure :

1° Qu'une pellicule isolante ou faiblement conductrice située entre le Cu_2O et le métal n'est pas une condition *suffisante* pour l'apparition de l'effet photoélectrique ;

2° Qu'une pellicule photoconductrice de 10^{-5} cm. a une épaisseur suffisante pour faire apparaître cet effet, ce qui exclut l'hypothèse qu'une couche d'arrêt de 10^{-5} cm. est *nécessaire* à l'existence de l'effet.

En définitive, la pellicule du Cu_2O ne répond pas au type de couche d'arrêt proposé par Schottky et Joffé pour expliquer l'effet photoélectrique de contact.

L'examen des phénomènes de redressement conduit d'ailleurs à des conclusions analogues.

Si, dans ses expériences, Jousé n'a pu mettre en évidence d'effet photoélectrique sur le Cu_2O , il a, en revanche, obtenu des éléments à « couche d'arrêt artificielle » présentant des effets redresseurs notables. Mais il est facile de constater que ces effets sont totalement différents des effets redresseurs obtenus sur un élément Cu/Cu_2O ordinaire.

1° Le pouvoir redresseur (mesuré par le rapport des courants pour des tensions opposées) ne dépasse en aucun cas la valeur 100, alors qu'il atteint aisément 2 000 pour les éléments habituels.

2° Ce pouvoir redresseur passe par un maximum pour des tensions V_m comprises entre 1 et 6 volts suivant l'élément étudié. La valeur de V_m est d'ailleurs reliée à l'épaisseur d de

la couche, par la relation $V_m^2 = Kd$. On n'observe aucun phénomène analogue sur les redresseurs $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$.

3° Les caractéristiques résistance de contact-tension affectent des formes entièrement différentes de celles qui ont été présentées aux chapitres précédents (fig. 24).

En résumé, la conception de la couche d'arrêt, telle que

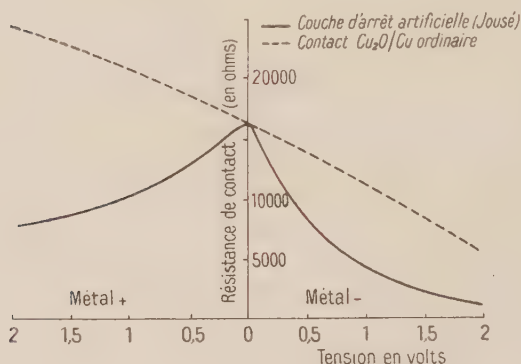


Fig. 24.

l'ont envisagée Schottky et Joffé, ne s'applique pas à la couche limite séparant le Cu_2O du métal. En effet :

1° La couche limite participe à l'émission d'électrons dans l'effet photoélectrique ;

2° Elle ne joue pas le rôle d'un film isolant, ou même faiblement conducteur, dans l'effet redresseur ;

3° Son épaisseur peut varier entre 10^{-6} et 10^{-3} cm. au moins, suivant l'échantillon étudié.

VII. Interprétation qualitative de quelques faits expérimentaux. — Il faut d'ailleurs remarquer que l'expression « épaisseur » de cette couche limite est impropre. Il est bien évident en effet qu'il n'existe pas de séparation nette entre la masse du semi-conducteur et la couche limite ; il est vrai-

semblable qu'au moment de la formation de l'élément la concentration d'impuretés augmente progressivement à mesure qu'on s'éloigne de la surface du Cu_2O (fig. 25, courbes I et II). Quand l'élément vieillit, l'oxygène de l'air pénètre dans le Cu_2O , de sorte que c'est principalement la surface du Cu_2O qui se charge d'oxygène et dont la conductibilité augmente (fig. 25, courbes I' et II').

A. *Effet photoélectrique*. — Supposons maintenant qu'une lumière monochromatique tombe sur le Cu_2O . Celle-ci ne sera à peu près complètement absorbée qu'après un parcours

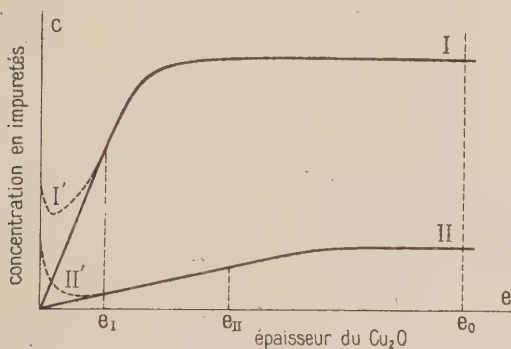


Fig. 25.

e_0 dans le semi-conducteur qui, ayant au moins une longueur de quelques μ , est certainement supérieur au libre parcours moyen e_1 des photoélectrons. Par suite, seule la fraction de lumière absorbée dans l'épaisseur e_1 pourra contribuer à l'effet photoélectrique. Mais le libre parcours moyen des photoélectrons dépend de la résistance du milieu dans lequel ils se déplacent, puisque cette résistance varie avec la concentration en impuretés et que seules ces dernières sont susceptibles de fixer les photoélectrons.

La distance e_1 sera donc d'autant plus grande que la résistance sera elle-même plus grande, ce qui explique que *l'effet augmente quand la résistance de contact croît*.

Quand la température augmente, la conductibilité croît par suite de l'agitation thermique. Deux échantillons qui, pour deux températures différentes T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$), auront même résistance de contact, posséderont des concentrations d'impuretés C_1 et C_2 différentes ($C_1 < C_2$).

Comme précédemment, l'effet sera d'autant plus grand que le libre parcours moyen des photoélectrons sera plus grand, donc que C_1 sera plus petit.

A résistance de contact constante, le photopotential doit croître avec la température.

B. *Effet redresseur.* — Joffé signale que le Cu_2O cesse d'obéir à la loi d'Ohm quand le champ devient supérieur à 10^4 V/cm. environ, ce qui correspond à une augmentation d'énergie électronique de $2 \cdot 10^{-3}$ électron-volt (le libre parcours moyen d'un électron étant, dans le Cu_2O , d'environ $2 \cdot 10^{-7}$ cm.). Bien que l'on ne soit pas encore définitivement fixé sur les causes qui déterminent cet écart à la loi d'Ohm, on admet que l'augmentation de l'énergie cinétique des électrons favorise une diminution de leur probabilité de recombinaison. En d'autres termes, leur libre parcours moyen augmente sous l'influence du champ.

Par conséquent, si les électrons provenant du métal subissent entre celui-ci et le Cu_2O (dans la couche d'arrêt constituée, par exemple, par un vide, ou par un entonnoir de champ), une accélération notable sous l'influence de la tension appliquée, la résistance de la couche limite se trouvera diminuée par l'augmentation du libre parcours moyen. Cette diminution sera d'autant plus grande que la tension sera plus élevée.

L'augmentation du libre parcours moyen sera elle-même d'autant plus grande que l'augmentation relative de l'énergie cinétique de l'électron sera plus grande. Aussi sera-t-elle plus marquée à basse température, ce qui s'accorde avec le fait que le pouvoir redresseur croît lorsque la température s'abaisse.

VIII. Conclusions. — En résumé, la théorie de la couche d'arrêt telle que la plupart des auteurs ont cherché à l'appliquer à une couche de haute résistance, épaisse de 10^{-5} cm. environ, ne saurait être acceptée.

Il est d'ailleurs possible, sans faire aucune hypothèse précise sur la nature du contact métal-semi-conducteur, d'interpréter, tout au moins de façon qualitative, les principales propriétés de l'effet photoélectrique et de l'effet redresseur de contact. Toutefois, on ne saurait obtenir que des relations extérieures entre les différents facteurs d'action, sans pouvoir apporter aucune précision sur le mécanisme des échanges électroniques entre métal et semi-conducteur.

Ces recherches ont été poursuivies au Laboratoire de Chimie Physique Appliquée de l'Ecole des Hautes Etudes, dirigé par M. René Audubert, que je remercie tout particulièrement de la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux et des nombreux conseils qu'il m'a donnés.

Je tiens à remercier également M. M. Chatelet, ainsi que tous les travailleurs du laboratoire, pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. O. GRONDAHL. — *Science*, **36** (1926), 306.
2. B. LANGE. — *Phys. Zeit.*, **31** (1930), 139.
3. W. SCHOTTKY. — *Phys. Zeit.*, **31** (1930), 916.
4. E. DUHME et W. SCHOTTKY. — *Naturwiss.*, **18** (1930), 735.
5. L. BERGMANN. — *Phys. Zeit.*, **32** (1931), 286.
6. R. AUERBACH. — *Zeit. f. Phys.*, **66** (1930), 499.
7. E. ENGELHARD et B. GUDDEN. — *Zeit. f. Phys.*, **70** (1931), 701.
8. W. SCHOTTKY, R. STORMER et F. WAIBEL. — *Zeit. Hochfr. techn.*, **37** (1931), 162 ; **37** (1931), 175.
9. W. VOGT. — *Ann. der Phys.*, [5], **7** (1930), 183.
10. A. H. WILSON. — *Proc. Roy. Soc. London, A.*, **133** (1931), 458 ; A., **134** (1931), 277.
11. M. BRONSTEIN. — *Phys. Zeit. Sowjetunion* [1], **2** (1932), 28.
12. J. FRENKEL et A. JOFFE. — *Phys. Zeit. Sowjetunion* [1], **4** (1932), 60.
13. A. H. WILSON. — *Proc. Roy. Soc. London, A.*, **136** (1932), 487.
14. O. W. LOSSEV. — *Phys. Zeit.*, **34** (1933), 397.
- 14 bis. M. QUINTIN. — *C. R.*, **198** (1934), 347.
15. W. JOUSE. — *Phys. Zeit. Sowjetunion* [1], **5** (1935), 1.
16. O. VON AUWERS et H. KERSHBAUM. — *Ann. der Phys.*, [5], **7** (1930), 129.
17. F. VON KÖRÖSY et P. SELENYI. — *Phys. Zeit.*, **32** (1931), 847.
18. W. SCHOTTKY et W. DEUTSCHMANN. — *Phys. Zeit.*, **30** (1929), 839.
19. L. A. WOOD. — *Rev. Scient. Instrum.*, **4** (1933), 434.
20. G. LIANDRAT. — *Journ. de Physique*, **5** (1934), 179.
21. L. DUBAR. — *C. R.*, **192** (1931), 341.
22. I. W. KURTSCHATOW et G. SINELNIKOW. — *Phys. Zeit. Sowjetunion* [1], **4** (1932), 23.
23. C. LAPICQUE. — *C. R.*, **193** (1933), 1301.
24. I. KURTSCHATOW, G. SINELNIKOW et M. BORISSOW. — *Phys. Zeit. Sowjetunion* [1], **4** (1932), 42.
25. H. TEICHMANN. — *Ann. der Phys.*, **13** (1932), 649.
26. L. DUBAR. — *C. R.*, **3** (1931), 659.
27. D. NASLEDOW et L. NEMENOW. — *Phys. Zeit. Sowjetunion*, **3** (1933), 29.

28. M. BORISSOW, G. SINELNIKOW et A. WALTHER. — *Phys. Zeit. Sowjetunion*, **3** (1933), 146.
 29. H. TEICHMANN. — *Zeit. Phys.*, **65** (1930), 709 ; **67** (1931), 192.
 30. B. LANGE. — *Phys. Zeit.*, **32** (1931), 850.
 31. W. SCHOTTKY. — *Phys. Zeit.*, **32** (1931), 833.
 32. A. JOFFE. — *Coll. Act. Scient.* [202]. Hermann. Paris.
 33. A. WINTHER. — *Zeit. f. Phys. Chem.* [1], **155** (1931), 225.
 34. G. ATHANASIU. — *Thèse Paris* (1925)
 35. R. AUDUBERT. — *Journ. de Phys.* [7], **5** (1934), 486 et *Journ. Chim. Phys.*, **4** (1934), 361.
 36. F. WAIBEL. — *Zeit. f. Phys.*, **76** (1932), 281.
 37. W. SCHOTTKY. — *Phys. Zeit.*, **31** (1930), 913.
 38. E. DUHME. — *Zeit. f. Electrochem.*, **37** (1931), 683.
 39. R. H. MULLER et A. SPECTOR. — *Phys. Rev.* [2], **41** (1932), 371.
 40. R. AUDUBERT. — *C. R.*, **189** (1929), 1256 ; **193** (1931), 15 ; **194** (1932), 82.
 41. P. AUGER et C. LAPICQUE. — *C. R.*, **193** (1931), 319.
 42. R. AUDUBERT et C. STORA. — *Journ. Chim. Phys.*, **29** (1932), 168.
 43. G. ATHANASIU. — *C. R.*, **178** (1924), 386.
 44. G. ATHANASIU. — *C. R.*, **195** (1932), 766.
 45. W. VAN GEEL. — *Physica*, (1934), 1143 ; et *Zeit. f. Phys.*, **69** (1931), 765.
 46. C. WAGNER. — *Zeit. f. Phys. Chem.*, **17** (1932), 467.
 47. A. H. WILSON. — *Proc. Roy. Soc. London, A.*, **136** (1932), 487.
 48. R. AUDUBERT. — *Journ. de Phys.*, **7** (1917), 127.
 49. F. ROTHER et H. BOMKE. — *Zeit. f. Phys.*, **81** (1933), 779.
 50. H. PELABON. — *C. R.*, **190** (1930), 630.
 51. F. WAIBEL et W. SCHOTTKY. — **20** (1932), 297.
 52. G. LIANDRAT. — *Thèse Paris* (1935).
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 novembre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

